

Absorptionsspektren und Terminationskinetik kurzlebiger freier Radikale in Lösung, untersucht durch UV-Spektroskopie bei modulierter Radikalerzeugung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

CHRISTIAN HUGGENBERGER

von Seon (Kanton Aargau)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1981

Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507218_0044

Absorptionsspektren und Terminationskinetik kurzlebiger freier Radikale in Lösung, untersucht durch UV-Spektroskopie bei modulierter Radikalerzeugung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

CHRISTIAN HUGGENBERGER

von Seon (Kanton Aargau)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1981

Zentralstelle der Studentenschaft



Für Gertrud

Andrea

und

Julian

Herrn Prof. Dr. H. Fischer danke ich herzlich für die vielen Anregungen, seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und sein reges Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Meinen Kollegen aus dem Physikalisch-Chemischen Institut möchte ich ebenfalls für die vielen wertvollen Diskussionsbeiträge danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	3
2. Experimentelles	6
2.1. Absorptionmessungen	6
2.2. Emissionsmessungen	12
2.3. Chemikalien	13
3. Analyse des Messeffektes	14
3.1. Absorptionssignale	14
3.2. Emissionssignale	21
4. Absorptionsspektren und Terminationskinetik	23
4.1. Radikalerzeugung durch Norrish-Typ I - Spaltung von Ketonen	23
4.1.1. t-Butylradikale	23
4.1.2. 2-Propylradikale	30
4.1.3. Benzylradikale	35
4.2. Radikalerzeugung durch Photolyse von Di-t- butylperoxid	41
4.2.1. Allgemeines	41
4.2.2. Sekundäre und tertiäre Alkylradikale	43
4.2.3. Hydroxyalkylradikale	49
4.2.4. Radikale mit konjugierten π -Elektro- nensystemen	52
4.2.5. Peroxyradikale	56
5. Untersuchungen zur Selbsttermination von Benzoyl- radikalen	61
5.1. Problemstellung	61

5.2. Emissionsverhalten und Phosphoreszenzlebensdauer von Benzil	64
5.3. Erzeugung von Benzoyl durch Norrish-Typ I-Spaltung von Pivalophenon - ein Zweiradikalsystem	69
5.4. Absorptionsverhalten und Selbsttermination von Benzoylradikalen	71
5.5. Benzilemission während der Photolyse von Pivalophenon	75
6. Zusammenfassung	81
7. Literaturverzeichnis	83

1. Einleitung

Viele freie Radikale kombinieren in Lösung mit Geschwindigkeitskonstanten, die für diffusionskontrollierte Reaktionen grössenordnungsmässig durchaus mit theoretisch erwarteten Werten übereinstimmen [1-4]. Wegen experimenteller und theoretischer Schwierigkeiten hat jedoch das exakte Ausmass der Diffusionskontrolle sowie die mittlere Anzahl unreaktiver Zusammenstösse oft zu Spekulationen Anlass gegeben. Kürzlich wurden Geschwindigkeitskonstanten k für die Selbst-Termination der kohlenstoffzentrierten Radikale *t*-Butyl und Benzyl mittels kinetischer Elektronenspinresonanz (ESR) sorgfältig bestimmt [5-7]. Für zahlreiche Lösungsmittel und über weite Viskositäts- und Temperaturbereiche konnten die Daten innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 50\%$ absolut) mit der von Smoluchowski-Gleichung (1) beschrieben werden.

$$2k^{\text{th}} = \frac{8\pi}{1000} \cdot N_L \cdot \sigma \cdot \rho \cdot D \quad (1)$$

Dabei wurde folgendes Verfahren zur Abschätzung der Unbekannten σ , ρ , D eingeschlagen [6, 7]: Der Diffusionskoeffizient D des Radikals R im betreffenden Lösungsmittel wurde näherungsweise durch denjenigen des Kohlenwasserstoffes RH approximiert. Der Reaktionsabstand ρ wurde aus dem Molekül- oder Molvolumen abgeschätzt. Ferner wurde ein spinstatistischer Faktor $\sigma = 1/4$ angenommen, da aus energetischen Gründen die untersuchten Reaktionen nur zur Bildung von Grundzustandsprodukten führen können, so dass $3/4$ der Zusammenstösse, d.h. diejenigen der Triplett-Radikalpaare, unreaktiv verlaufen. Dasselbe Vorgehen wurde von anderen Autoren auch bei weiteren Systemen erfolgreich angewandt [8, 9]. Es zeigt bei diesen Reaktionen eine vollständige Kontrolle durch Diffusion und Spinstatistik an. Eine verfeinerte Diskussion der Modelle steht oder fällt allerdings mit der Genauigkeit, mit der Geschwindigkeitskonstanten experimentell bestimmt werden können, was ein schwieriges Unterfangen darstellt, wie mit mei-

stens stark streuenden Literaturdaten zu belegen ist.

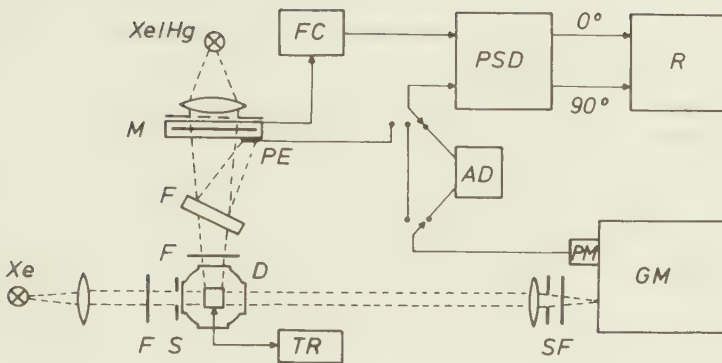
In dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, Radikale und deren Reaktionen optisch-spektroskopisch zu beobachten. Für den optischen Nachweis von Radikalen sind oft die zeitaufgelösten Techniken der Pulsradiolyse [4, 10] und Blitzlicht-Photolyse [11] angewandt worden. Wir gaben jedoch einer alternativen Methode den Vorzug, die darin besteht, Radikale harmonisch zu erzeugen. Das Prinzip beruht auf der grundlegenden Arbeit von Hunziker [12], der diese Technik zur Untersuchung freier Radikale in der Gasphase angewandt hat, sowie auf den Erweiterungen von Günthard [13] und Paul [9] in bezug auf ESR-Untersuchungen in flüssiger Phase. Freie Radikale werden durch Photolyse geeigneter Substrate erzeugt, wobei die Lichtintensität zeitlich sinusförmig variiert wird. Simultan wird die Lichtabsorption der Lösung beobachtet und das entsprechende Signal phasenempfindlich bei der Frequenz des modulierten Anregungslichtes analysiert. Substrat, transiente Zwischenstufen und Produkte tragen zur modulierten Absorption bei mit Amplituden und Phasen, die auf verschiedene Weise von der Modulationsfrequenz abhängen. Eine Analyse dieser Abhängigkeiten ergibt die kinetische Information. Spektren werden aus der Wellenlängenabhängigkeit der modulierten Absorption bei konstanter Frequenz erhalten. Verglichen mit anderen Modulationsmethoden [14-16] bietet die harmonische Variante den Vorteil einfacher Daten-Analyse, insbesondere im Fall von Reaktionen zweiter Ordnung [9, 12a]. Die in dieser Arbeit beschriebene Version erlaubt zudem eine direkte und kontinuierliche Aufzeichnung optischer Spektren transienter Spezies, was bei zeitaufgelösten Techniken nicht so leicht zu realisieren ist. Eine geringe Änderung des experimentellen Aufbaus ermöglicht auch die Aufzeichnung von Spektren emittierender Spezies, wobei in analoger Weise kinetische Information aus der Frequenzabhängigkeit des Emissionssignals gewonnen wird.

In Kapitel 2 und 3 werden die experimentelle Anordnung und die Daten-Analyse beschrieben. Insbesondere wird eine neue Methode zur Bestimmung von Radikalerzeugungsraten aus modulierten Edukt-Absorptionen vorgestellt. Kapitel 4 liefert einen Beitrag zu Elektronenspektren und Terminationskinetik freier Radikale in Lösung. Kapitel 5 befasst sich mit Problemen im Zusammenhang mit dem spinstatistischen Faktor σ von Gleichung (1), indem die Selbst-Termination von Benzoyl zu Grundzustand- und angeregtem Benzil untersucht wird. Teile der Arbeit wurden bereits publiziert [17].

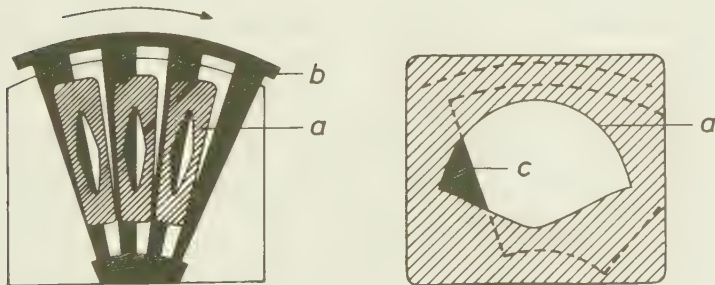
2. Experimentelles

2.1. Absorptionsmessungen

Figur 1 zeigt ein Block-Diagramm der experimentellen Anordnung. Das Photolyselicht einer mit einem stabilisierten Netzgerät (Heinzinger TNX 977-B1) betriebenen 1 KW-Xe/Hg-Kurzbogenlampe (Hanovia 977-B1), die in einem wassergekühlten Gehäuse eingebaut ist, wird mittels einer Suprasillinse auf eine rechtwinklige, vom Dewar D umschlossene Reaktionszelle abgebildet. Durch Filterung mit einer wässrigen Ni/Co-Sulfatlösung F [18] wird das Linienspektrum des Photolyselichtes auf einen Wellenlängenbereich von $225 \text{ nm} < \lambda < 340 \text{ nm}$ eingeschränkt, wobei der kurzwellige Anteil durch Verwendung zusätzlicher Kantenfilter F (Schott) nach Bedarf weiter abgeschnitten werden kann. Alternativ kann mit einer wässrigen Cu/Co-Sulfatlösung (0,4 M CuSO_4 , 0,28 M CoSO_4 , 0,56% conc. H_2SO_4) in Kombination mit Glasfiltern (Schott UG 11 und WG 345) der Wellenlängenbereich auf die 365 nm Bande beschränkt werden. In dieser Anordnung betrug der mit einer Ferrioxalat-Aktinometrie gemessene Quantenfluss am Ort der Probe $(6,4 \pm 0,8) \cdot 10^{16} \text{ Quanten/cm}^2\text{s}$. Eine harmonische Modulation der Lichtintensität in der Reaktionszelle wird durch sinusförmige Blenden [9] realisiert: Die Suprasillinse erzeugt ein vergrößertes Bild des Lichtbogens in der Zentralebene der Zelle, welche sich in einem homogenen Teil des Bildes befindet. Direkt nach der Linse fällt das Licht durch einen Modulator M, welcher aus speziell geformten Blenden und einer rotierenden Sektorscheibe (ein-aus-Periode 1:1) eines Lichtchoppers (Ortec Brookdeal 9479) besteht. Da Blenden und Sektorscheibe nahe bei der Hauptebene der Linse liegen, variiert die Lichtintensität am Ort der Probe proportional zur offenen Blendenfläche. Die Form der Blenden ist derart gewählt, dass ein mit konstanter Winkelgeschwindigkeit darüber hinwegdrehender Sektor eine sinusförmige Variation der offenen Fläche er-



Figur 1: Block-Diagramm der experimentellen Anordnung (Abkürzungen siehe Text)



Figur 2: Lichtmodulator

Links: Drei-Blenden-Version mit a) Blende, b) Sektor-
scheibe

Rechts: Ein-Blenden-Version mit a) Blende c) Kante
eines Sektorsegments

zeugt. Zwei verschiedene Blendenanordnungen sind in Figur 2 dargestellt. Die Anordnung mit den drei kleinen Blenden ergibt eine gute Harmonizität und wurde für kinetische Messungen mit Ausnahme der Lebensdauerbestimmungen von Kapitel 4.2. verwendet. Die grössere Blende erlaubt eine Erhöhung der Photolyseintensität und wurde bei der Aufzeichnung von Absorptionsspektren eingesetzt. Mit dem oben angegebenen Chopper konnte die Modulationsfrequenz im Bereich $10 \leq \nu \leq 1000 \text{ s}^{-1}$ variiert werden. Für Frequenzen im Bereich $0.5 \leq \nu \leq 10 \text{ s}^{-1}$ wurde ein externer Sektorantrieb installiert.

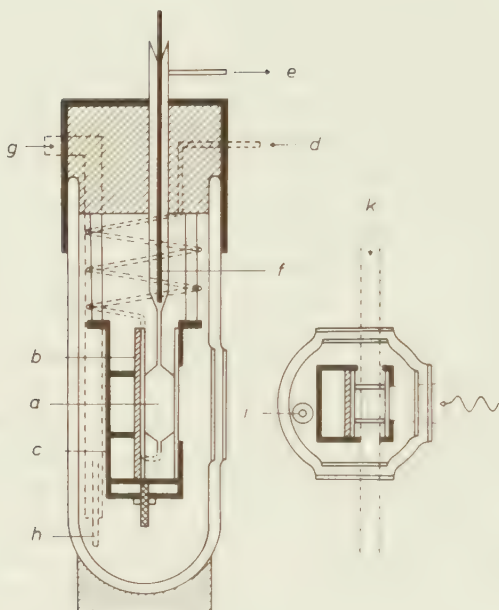
Das Nachweislicht, dessen Absorption durch die Probe beobachtet wird, wird von einer mit einem stabilisierten Netzgerät (Heinzinger TNX 450) betriebenen Xe-Hochdrucklampe (Osram XBO 450 W) geliefert, die sich in einem wassergekühlten Gehäuse befindet. Das mittels einer Suprasilllinse nahezu parallel geführte Licht tritt in rechtwinkliger Anordnung zur optischen Achse des Photolyselichts durch die Reaktionszelle und wird mit einer zweiten Suprasilllinse auf den Eintrittspalt eines Gittermonochromators GM (Blaze 300 nm, lineare Dispersion 2 nm/mm, Öffnungsverhältnis 1:8) fokussiert. Der Abstand zwischen Reaktionszelle und Monochromator wurde so gross gewählt, dass modulierte Streulicht des Photolyselichts sowie Proben-Lumineszenz nicht signifikant zum Signal des Photomultipliers PM (Hamamatsu R 955, betrieben mit 5 Dynoden) beitrugen.

Die elektronische Signalverarbeitung wird folgendermassen durchgeführt: Das Signal des Photomultipliers, abgegriffen über einem Arbeitswiderstand von 100 k Ω , gelangt wahlweise über einen AC/DC-Analogdividierer oder direkt in einen vom Triggersignal des Lichtchoppers angesteuerten Superhet-Lock-in-Verstärker PSD (Ortholoc-SC 9505 in Sinetrac Response Mode, oder Ithaco Dynatrac 391 A). Die Frequenzmessung des Triggersignals erfolgt mit einem Frequenzzähler (Iwatsu FC-8841). Die Ausgangssignale des Lock-in-Verstärkers, d.h. die bei der Modulationsfrequenz phasenempfindlich beobachteten Inphase-,

Ausserphase- und Amplituden-Signale werden direkt mit einem Schreiber R (Rikadenki R-22 oder Servogor RE 541) aufgezeichnet. Schwache und verrauschte Signale können durch Verwendung eines Analog-Integrators zeitlich gemittelt werden. Eine exakte Phasen-Einstellung des PSD wird folgendermassen realisiert: Das an der leicht schräggestellten Küvette der Filterlösung zu einem kleinen Teil reflektierte Photolyselicht fällt auf eine mit einer Lochblende versehene Photodiode (AEG), die sich an der Stelle des Lichtbogenbildes befindet. Deren modulierte Signal wird vor jeder Messung mit dem Lock-in-Verstärker phasenempfindlich gleichgerichtet, und die Phase relativ zum Triggersignal wird auf Null eingestellt.

Figur 3 zeigt die Anordnung des Probenraumes. Die Reaktionszelle a, eine Mikro-Durchflussküvette aus Suprasil (Starna Typ 43) mit Schichtttiefen von je 5 mm und einer Länge von 10 mm, befindet sich, durch eine Küvettenhalterung c fixiert, im Innern des Quarzdewars mit eingeschmolzenen Suprasilscheiben. Ein Spiegel b (Alflex Balzers) an der Rückseite der Zelle reflektiert den nicht absorbierten Teil des Photolyselichts, was zur Verbesserung der Homogenität und zur Erhöhung der Intensität der Signale beiträgt. Die Probenlösung fliesst kontinuierlich, von einer motorbetriebenen Spritze gepresst, über eine im Dewar verlaufende Spirale aus rostfreiem Stahl durch die Reaktionszelle (Eingang d, Ausgang e, Durchfluss-Rate typisch 0.5-1 ml/min). Die Proben temperatur kann durch regelbares Aufheizen eines vorgekühlten Stickstoffstroms variiert (Eingang g, Heizspirale und Sensor h, i) und mit einem Temperaturfühler f direkt am Ausgang der Durchflusszelle gemessen werden. Der Nachweisstrahl überdeckt den zentralen Teil der Reaktionszelle mit einer Fläche von $3 \times 4.5 \text{ mm}^2$.

Die Verteilung des Photolyselichts wurde am Ort der Probe gemessen, indem die Reaktionszelle durch einen UV.-empfindlichen Detektor [19], der mit einer kleinen Lochblende versehen war, ersetzt wurde. Für die drei kleinen Sinusblenden (Figur 2) war die Phasengenauigkeit im ganzen Bereich der



Figur 3: Probenraum
(Abkürzungen siehe Text)

Reaktionszelle innerhalb $\pm 0.5^\circ$, und der Klirrfaktor betrug bei allen Modulationsfrequenzen $(\sum_{n \geq 1} J_n^2)^{1/2} / J_0 \leq 3\%$. Dieselbe Anordnung diente auch zur Überprüfung der korrekten Phaseneinstellung des Lock-in-Verstärkers (siehe oben).

Absorptionsspektren freier Radikale wurden bei konstanter Modulationsfrequenz mit der grösseren Sinus-Blende (Figur 2) und bei breitbandiger Photolyse erhalten, unter Anwendung des Analog-Dividierers. Die Durchfluss-Raten betrugen typisch 1 ml/min. Die Spektren wurden direkt (Amplituden) aufgezeichnet, mit einem Monochromator-Wellenlängenvorschub von typisch

20 nm/min, Zeitkonstanten von typisch 1 sec und einer Auflösung von 1-3 nm. Bei den kinetischen Messungen wurden die drei kleineren Sinus-Blenden verwendet, wobei speziell auf homogene Bedingungen in der Reaktionszelle geachtet wurde: Der Anregungsbereich wurde auf die längstwellige Absorptionsbande der Substrate limitiert, die Substratkonzentration wurde in der Regel derart gewählt, dass bei der Anregungswellenlänge weniger als 10% des Photolyselichts absorbiert wurde (bezogen auf Schichttiefe 5 mm). Bei Flow-Raten von typisch 0.5 ml/min betrug der Umsatz des Substrats in der Zelle gewöhnlich weniger als 10%. Ferner wurden die Frequenzabhängigkeiten von Amplituden, Inphase- und Ausserphase-Komponenten ohne Benützung des Analog-Dividierers gemessen, da dieser eine frequenzabhängige Phasenverschiebung erzeugt. Die DC-Spannung über dem Arbeitswiderstand des Photomultipliers wurde daher bei diesen Messungen separat bestimmt.

2.2. Emissionsmessungen

Kleine Änderungen am experimentellen Aufbau von Figur 1 machen es möglich, auch Emissionen zu messen. Der Monochromator GM wird in kleinerem Abstand zur Probe angeordnet, wobei das zu untersuchende Emissionslicht mit einem Linsendublett auf den Eintrittspalt abgebildet wird. Der Photomultiplier PM wird in diesem Fall mit allen Dynoden betrieben, und der Arbeitswiderstand beträgt 22 k Ω . Das Photomultipliersignal gelangt direkt in den Lock-in-Verstärker PSD, dessen Ausgangssignale die Amplitude, beziehungsweise die Inphase- und Ausserphase-Komponente des Emissionssignals darstellen. Spektren werden bei kontinuierlichem Wellenlängenvorschub (typisch 20 nm/min) und bei Zeitkonstanten von typisch 1 s mit dem Schreiber R aufgezeichnet. Wahre Emissionsspektren werden durch Division dieser Spektren mit der spektralen Empfindlichkeitskurve des Nachweissystems (bestehend aus Linsendublett, Monochromator und Photomultiplier) erhalten. Die spektrale Empfindlichkeitskurve wurde erhalten, indem das Spektrum einer Eichlampe (EPI-1115) aufgezeichnet und dieses durch die bekannte Intensitätsverteilung dividiert wurde.

Bei allen Emissionsmessungen wurden die drei kleinen Sinus-Blenden (Figur 2) verwendet. Zudem wurde der Spiegel b (Figur 3) nicht eingesetzt.

2.3. Chemikalien

Di-t-butylketon, Diisopropylketon und Dibenzylketon wurden in reinster Qualität bezogen (Fluka, Merck). Dibenzylketon wurde aus n-Hexan umkristallisiert. 3-Methyl-3-pentanol (Koch-Light) wurde vor Gebrauch frisch destilliert. Benzil (Fluka) wurde zweimal aus Aethanol umkristallisiert. Pivalophenon wurde nach einer bekannten Methode [20] synthetisiert und mittels einer Drehbandkolonne destilliert. Di-t-butylperoxid (Fluka) wurde säulenchromatographisch (Alumina Woelm N) gereinigt, ebenso die Kohlenwasserstoffe (Fluka) Hexadecan, 2,2-Dimethyl-butan, 2,3-Dimethyl-butan, Methylcyclopentan und 1,3,5-Trimethyl-cyclohexan (Kieselgel 60 Merck/Alumina Woelm B 1:1). Die bei Fluka oder Merck bezogenen Lösungsmittel spektroskopischer Qualität, Cyclopentan, Cyclohexan, Benzol, Methanol, Aethanol und 2-Propanol, wurden direkt eingesetzt, ebenso die Substrate (Fluka) 1,4-Cyclohexadien, Diphenylmethan und Acetylaceton.

Die eingesetzten Lösungen wurden durch Spülen mit Helium sorgfältig von Sauerstoff befreit, mit Ausnahme derjenigen für die Messungen an Peroxyradikalen. Diese Proben wurden mit Sauerstoff gesättigt.

3. Analyse des Messeffektes

3.1. Absorptionssignale

Die modulierte Photolyse führt zu einer Modulation der Absorption der Probe. Das Lambert-Beer-Gesetz ergibt die spektrale Intensität des Nachweislichts

$$J = J_- + J_{\nu} = J_0 \exp \{-\ln 10 (D_- + D_{\nu})\} \quad (2)$$

wobei D_- die DC- und D_{ν} die AC-Komponente der optischen Dichte der Probe darstellen. Für $|D_{\nu}| \ll 1$ folgt aus (2) näherungsweise

$$J = J_- + J_{\nu} = J_- \{1 - \ln 10 \cdot D_{\nu}\} \quad (3)$$

Die Spannung des Photomultipliers über dem Arbeitswiderstand ist proportional zu J und enthält dementsprechend DC- und AC-Komponenten V_- und V_{ν} . Für das Verhältnis dieser Komponenten führt Gleichung (3) zu

$$\frac{V_{\nu}}{V_-} = \frac{J - J_-}{J_-} = - \ln 10 \cdot D_{\nu} \quad (4)$$

Eine Spannung, die proportional zu diesem Verhältnis ist, wird in der experimentellen Anordnung nach dem AC/DC-Dividerer erhalten. Der Lock-in-Verstärker bestimmt Amplitude und Phase des ersten harmonischen Beitrages zu dieser Spannung oder direkt zu V_{ν} , falls V_- separat gemessen wird. Dementsprechend wird nach einer Korrektur mit einer Proportionalitätskonstanten, die durch die Signalverstärkung des Lock-in-Verstärkers bedingt ist, der erste harmonische Beitrag zu D_{ν} als Amplitude ΔD und Phase ϕ erhalten.

$$D_{\nu}^1 = \Delta D \cos (\omega t + \phi) \quad (5)$$

Wenn mehrere chemische Spezies X zu D_{ν} beitragen, ist

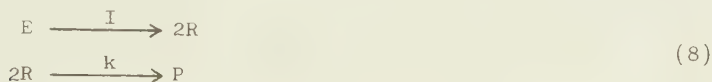
$$D_{\lambda}^1 = \sum_x \Delta D_x \cos(\omega t + \phi_x) \quad (6)$$

mit

$$\Delta D_x = \epsilon_x \cdot l \cdot \Delta[X] \quad (7)$$

wobei ϵ_x den dekadischen Extinktionskoeffizienten der Spezies X, $\Delta[X]$ die Modulationsamplitude der Konzentration von X und l die optische Weglänge der Reaktionszelle entlang der Achse des Nachweislichts darstellen.

Alle chemischen Systeme, die in dieser Arbeit beschrieben werden, befolgen folgendes vereinfachtes Reaktionsschema.



wobei

$$I = \frac{I_0}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (9)$$

die Erzeugungsrate der Radikale R aus dem Substrat E und k die Geschwindigkeitskonstante der Selbst-Termination sind. P steht für die Produkte der Radikalreaktion.

Die kinetischen Gleichungen für die Konzentrationen der verschiedenen Spezies, die im durch das Nachweislicht erfassten Volumen vorliegen, lauten:

$$-\frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{2} I - \frac{1}{\tau} ([E]_e - [E]_a) \quad (10)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = I - 2k[R]^2 + \frac{1}{\tau} ([R]_e - [R]_a) \quad (11)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k[R]^2 + \frac{1}{\tau} ([P]_e - [P]_a) \quad (12)$$

Die letzten, auf der rechten Seite der Gleichungen (10)-(12) stehenden Terme werden durch den Durchfluss der Probenlösung erzeugt. τ ist die Verweildauer in der beobachteten Zone, und die Indices e und a stehen für das Ein- und Ausfließen. Im Falle eines kontinuierlichen Durchflusses bestehen alle Konzentrationen aus zeitunabhängigen Termen und modulierten Komponenten.

$$[X] = [X]_0 + [X]_{\sim} \quad (13)$$

Die Verweildauer τ ist von der Grössenordnung 20 sec und gross gegenüber der Radikal-Lebensdauer ($\sim 10^{-3}$ sec) und der inversen Modulationsfrequenz. Daher sind die Durchfluss-Terme in Gleichung (11) und deren Beiträge zur Modulation von $[E]$ und $[P]$ vernachlässigbar. Dies führt für die zeitabhängigen Terme zu vereinfachten Gleichungen.

$$-\frac{d[E]_{\sim}}{dt} = \frac{I_0}{4} \cos \omega t \quad (14)$$

$$\frac{d[R]_{\sim}}{dt} = \frac{I_0}{2} \cos \omega t - 2k (2[R]_0 \cdot [R]_{\sim} + [R]_{\sim}^2) \quad (15)$$

$$\frac{d[P]_{\sim}}{dt} = k (2[R]_0 \cdot [R]_{\sim} + [R]_{\sim}^2) \quad (16)$$

und zu

$$[R]_0 = (I_0/4k)^{1/2} \quad (17)$$

Integration von Gleichung (14) führt zu

$$[E]_{\sim} = \Delta[E] \cdot \cos (\omega t + \phi_E) \quad (18)$$

mit

$$\Delta[E] = \frac{I_0}{4\omega} \quad (19)$$

$$\phi_E = \pi/2 \quad (20)$$

Gleichung (15) kann mit folgenden Näherungen gelöst werden

$$[R]_{\sim} = \Delta[R] \cdot \cos(\omega t + \phi_R) \quad (21)$$

und

$$\Delta[R] \ll [R]_0$$

und ergibt

$$\Delta[R] = \frac{1}{2} I_0 (\omega^2 + \tau_R^{-2})^{-1/2} \quad (22)$$

$$\tan \phi_R = -\omega \tau_R \quad (23)$$

mit der Radikallebensdauer τ_R , definiert durch

$$\tau_R = (4kI_0)^{-1/2} \quad (24)$$

Wie Hunziker [12] und Paul [9] gezeigt haben, stimmen die Ausdrücke (22) und (23) sehr gut mit den exakten Lösungen der Gleichung (15) überein, falls $\omega \tau_R \geq 1$ ist, und weichen im gesamten Frequenzbereich nicht stark von diesen ab.

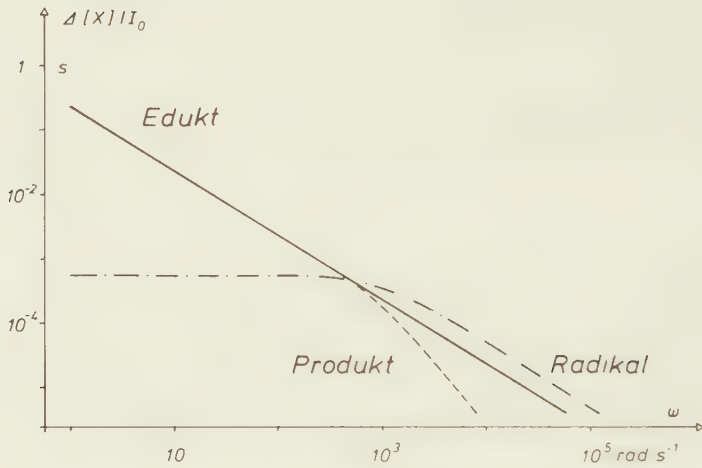
Mit Gleichung (16), $\Delta[R] \ll [R]_0$ und den Gleichungen (21)-(23) erhält man schliesslich für das Produkt

$$[P]_{\sim} = \Delta[P] \cdot \cos(\omega t + \phi_P) \quad (25)$$

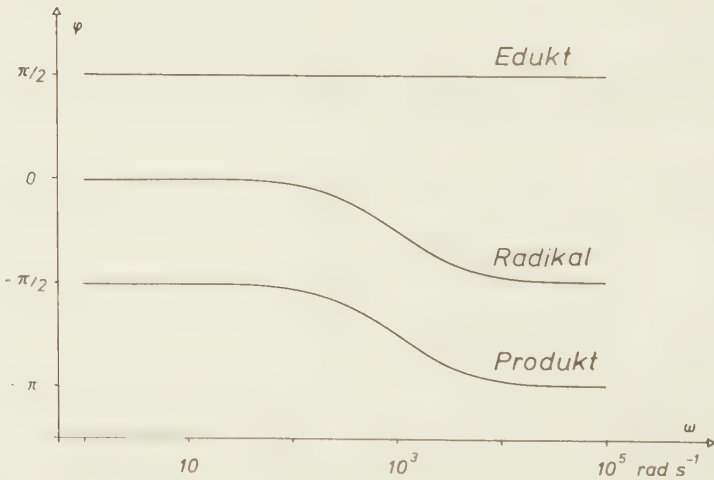
$$\Delta[P] = \frac{I_0}{4\omega \tau_R} (\omega^2 + \tau_R^{-2})^{-1/2} \quad (26)$$

$$\phi_P = \phi_R - \pi/2 \quad (27)$$

Die Figuren 4 und 5 zeigen die Frequenzabhängigkeiten von Amplituden $\Delta[X]$ und Phasen ϕ_X für Edukt, Radikal und Produkt. Offensichtlich kann die modulierte Eduktkonzentration am leichtesten bei tiefen Frequenzen nachgewiesen werden, und die Beiträge aller drei Spezies zu D_{ν} (Gleichung (6)) können durch



Figur 4: Frequenzabhängigkeiten von Amplituden $\Delta[X]$ für $\tau_R = 10^{-3} \text{ sec}$



Figur 5: Frequenzabhängigkeiten von Phasen ϕ für $\tau_R = 10^{-3} \text{ sec}$

geeignete Phasen- und Frequenzwahl separiert werden.

Nach Figur 4 und 5 werden freie Radikale am besten für $\omega\tau_R \geq 1$ in spektralen Bereichen nachgewiesen, wo Edukt und Produkte nicht signifikant zu D_ν beitragen. Wie die Gleichungen (6), (7) und (22) zeigen, führt in diesem Fall eine Auftragung von $(\Delta D)^{-2}$ gegen ω^2 zu einer Geraden mit Steigung

$$a_R = 4 (\epsilon_R \cdot l \cdot I_O)^{-2} \quad (28)$$

und Achsenabschnitt

$$b_R = 4 (\epsilon_R \cdot l \cdot I_O \cdot \tau_R)^{-2} \quad (29)$$

woraus die Radikallebensdauer τ_R und der Ausdruck $\epsilon_R \cdot I_O$ bestimmt werden können. Andererseits kann τ_R aber auch via Gleichung (23) aus einer Auftragung des Verhältnisses von Ausserphase- und Inphase-Signalen, d.h. von $\tan \phi$, gegen ω erhalten werden.

Um die Geschwindigkeitskonstante k der Termination von τ_R via Gleichung (24) und den Extinktionskoeffizienten ϵ_R von $\epsilon_R I_O$ bestimmen zu können, muss die Erzeugungsrate I_O der Radikale bekannt sein. Diese Grösse kann am bequemsten aus dem Signal der Eduktabsorption bei tiefer Modulationsfrequenz bestimmt werden (siehe Gleichung (19) sowie Figuren 4, 5), vorausgesetzt, dass ein Wellenlängenbereich gefunden wird, wo Radikale und Produkte nicht zu grosse Extinktionskoeffizienten aufweisen. In diesem Fall muss ein Ausserphase-Spektrum mit dem bekannten Eduktspektrum identisch sein, und eine Auftragung von ΔD gegen ω^{-1} sollte eine Gerade ergeben mit der Steigung

$$a_E = \frac{1}{4} \epsilon_E \cdot l \cdot I_O \quad (30)$$

Dieses Vorgehen ist in dieser Arbeit durchgeführt und nach unserem Wissen noch nie angewandt worden.

I_0 kann auch erhalten werden, indem das Abklingen des Radikalsignals während der modulierten Photolyse bei unterbrochenem Durchfluss des Substrates beobachtet wird [16a]. Bei kleiner Extinktion der Probe klingt die mittlere Eduktkonzentration exponentiell mit der Zerfallszeit τ_s ab.

$$\frac{d\overline{[E]}}{dt} = -\tau_s^{-1} \overline{[E]} \quad (31)$$

Demzufolge wird die mittlere Erzeugungsrate der Radikale zeitabhängig,

$$\frac{1}{2} I_0(t) = -2 \frac{d\overline{[E]}}{dt} = 2\tau_s^{-1} \overline{[E]}_0 \exp(-t/\tau_s) \quad (32)$$

wobei $\overline{[E]}_0$ die mittlere Eduktkonzentration vor dem Unterbruch des Durchflusses darstellt. Wird das Radikalsignal bei sehr hoher Modulationsfrequenz $\omega\tau_R \gg 1$ beobachtet, so führen die Gleichungen (7), (22) und (32) zu

$$\Delta D(t) = \frac{2 \cdot c_R \cdot l}{\omega} \tau_s^{-1} \cdot \overline{[E]}_0 \exp(-t/\tau_s) \quad (33)$$

d.h. zu einer exponentiellen Abnahme mit der Zeit, woraus τ_s erhalten wird. Einsetzen in den Ausdruck

$$I_0 = 4 \tau_s^{-1} \overline{[E]}_0 \quad (34)$$

der im Fall kontinuierlichen Durchflusses gültig ist, ergibt I_0 , falls $\overline{[E]}_0$ bekannt ist. Diese Grösse kann aus der eingewogenen Substratkonzentration C_0 via

$$\overline{[E]}_0 = \frac{C_0}{z_2 - z_1} \int_{z_1}^{z_2} \exp\left(-\frac{z}{v \cdot \tau_s}\right) dz \quad (35)$$

erhalten werden, mit v als der Durchflusssgeschwindigkeit entlang der z -Achse der Reaktionszelle und mit z_1 und z_2 als den Grenzen der beobachteten Zone.

3.2. Emissionssignale

Die modulierte Anregung führt zu einer Modulation der Emission der Probe. Für die spektrale Intensität des auf den Eintrittspalt des Monochromators abgebildeten Emissionslichts gilt erneut

$$J = J_- + J_{\nu} \quad (36)$$

Die Spannung des Photomultipliers über dem Arbeitswiderstand ist proportional zu J und besteht aus den DC- und AC-Komponenten V_- und V_{ν} . Somit gilt

$$V_{\nu} \propto J_{\nu} \quad (37)$$

Der Lock-in-Verstärker bestimmt Amplitude und Phase des ersten harmonischen Beitrages zur Spannung V_{ν}

$$V_{\nu}^1 = \Delta V \cos(\omega t + \phi) \quad (38)$$

Tragen mehrere emittierende Zustände X zu V_{ν} bei, so erhält man

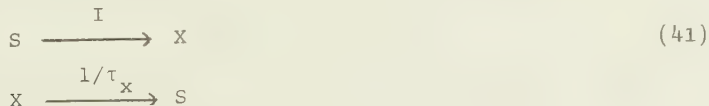
$$V_{\nu}^1 = \sum_X \Delta V_X \cos(\omega t + \phi_X) \quad (39)$$

mit

$$\Delta V_X \propto \Delta[X] \quad (40)$$

wobei $\Delta[X]$ die Modulationsamplitude der Konzentration von X darstellt.

Betrachten wir folgendes vereinfachtes kinetisches Schema



wobei

$$I = \frac{I_A}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (42)$$

die Erzeugungsrate eines emittierenden Zustandes X aus der vorliegenden Substanz S und τ_X die Lebensdauer von X sind. Die kinetische Gleichung für die Konzentration von X lautet in diesem Fall

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{I_A}{2} (1 + \cos \omega t) - \frac{1}{\tau_X} [X] \quad (43)$$

Gleichung (43) führt zu der exakten Lösung der Form

$$[X] = [X]_0 + \Delta[X] \cos (\omega t + \phi_X) \quad (44)$$

mit

$$\Delta[X] = \frac{1}{2} I_A (\omega^2 + \tau_X^{-2})^{-1/2} \quad (45)$$

$$\operatorname{tg} \phi_X = - \omega \tau_X \quad (46)$$

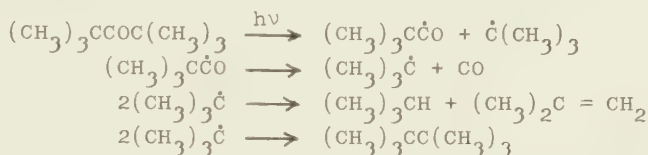
Eine Emissionslebensdauer lässt sich somit leicht via Gleichung (46) bestimmen.

4. Absorptionsspektren und Terminationskinetik

4.1. Radikalerzeugung durch Norrish-Typ I-Spaltung von Ketonen

4.1.1. t-Butylradikale

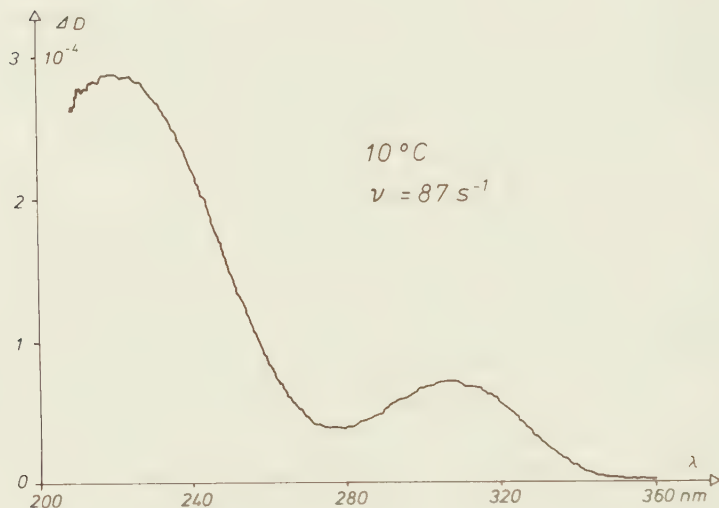
t-Butyl-Radikale wurden photolytisch durch Anregung von Di-t-butylketon bei 313 nm erzeugt, welches folgende Reaktionssequenz befolgt [5, 6, 21, 22]:



Bei Zimmertemperatur verlaufen die Radikalerzeugung aus dem elektronisch angeregten Keton sowie die Decarbonylierung der Pivaloyl-Radikale verglichen mit der Radikal-Termination äusserst rasch [21, 22a]. Abgesehen von einem sehr kleinen Cage-Anteil [22b] stammen alle Produkte aus obengenannten Reaktionen. Phasenverschiebungen, die durch die Erzeugung der Radikale bewirkt werden, können somit vernachlässigt werden, t-Butyl sollte das einzige beobachtbare Radikal sein, und das System sollte sich gemäss Schema (8) verhalten.

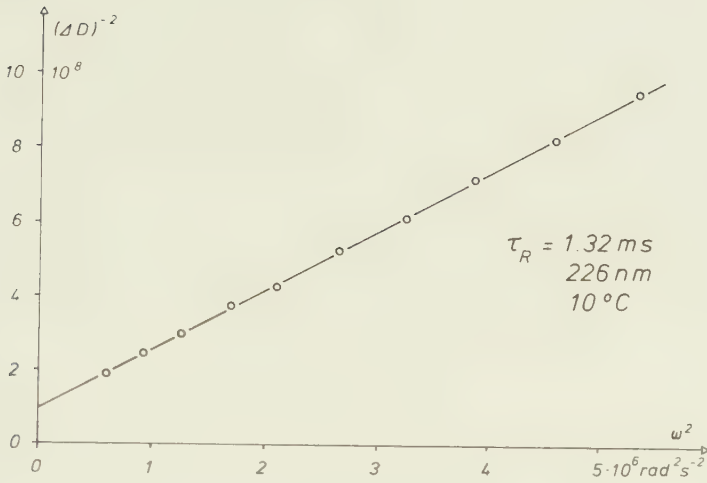
Figur 6 zeigt ein Absorptionsspektrum, beobachtet während der Photolyse von 0.023 M Di-t-butylketon in 3-Methyl-3-pentanol bei 10°C mit einer Modulationsfrequenz $\nu = 87 \text{ s}^{-1}$ und einer Auflösung von 2 nm. Die Kontur des Spektrums hing weder von der Photolyseintensität, dem Lösungsmittel (3-Methyl-3-pentanol, Cyclohexan oder Methanol), der Temperatur (10°C, 30°C), noch von der Modulationsfrequenz (70, 87 oder 214 s^{-1}) ab. Amplituden und Phasen der zwei Banden bei 220 nm und 307 nm zeigten gleiche Abhängigkeiten von der Modulationsfrequenz, und diese verhielten sich, wie es für freie Radikale erwartet wird (vide infra). Daher ist das Spektrum dem t-Butylradikal zuzuordnen. Beiträge der Pivaloylradikale können ausgeschlossen werden,

sowohl aufgrund der kurzen Lebensdauer dieser Spezies als auch wegen der bekannten spektralen Eigenschaften von Acylradikalen [17a].

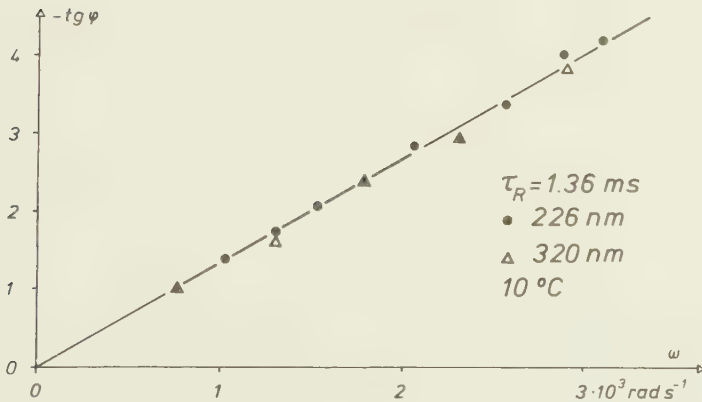


Figur 6: Absorptionsspektrum von t-Butyl in 3-Methyl-3-pentanol

Soweit uns bekannt, ist über das Absorptionsspektrum von t-Butyl in flüssiger Lösung nie berichtet worden. In der Gasphase beobachteten Parkes und Quinn das Spektrum im Wellenlängenbereich $210 < \lambda < 280 \text{ nm}$ [16b, c]. Es besteht aus einer breiten Bande zwischen 220 und 240 nm mit einem Maximum bei 229 nm ($\sigma = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [16c], $8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [16b]) und einer daran anschliessenden Schulter, die sich bis zu 270 nm erstreckt. Unser Spektrum stimmt für $\lambda < 280 \text{ nm}$ grob mit deren Befunden überein. Zusätzlich finden wir bei 307 nm eine Bande geringerer Intensität bei ungewöhnlich grosser Wellenlänge.



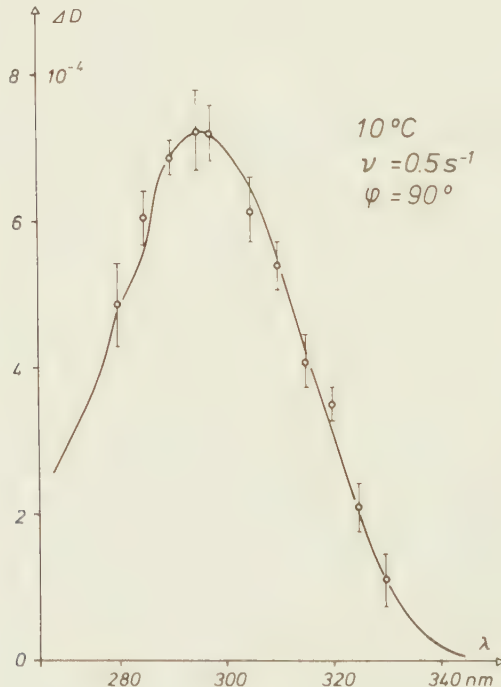
Figur 7: Frequenzabhängigkeit von ΔD für t-Butyl in 3-Methyl-3-pentanol



Figur 8: Frequenzabhängigkeit von ϕ für t-Butyl in 3-Methyl-3-pentanol

Die Figuren 7 und 8 zeigen die Frequenzabhängigkeiten der Signalamplituden ΔD und Phasen ϕ für t-Butyl, gemessen bei den zwei Absorptionsmaxima an einer 0.0188 M Keton-Lösung in 3-Methyl-3-pentanol bei 10°C. Die Geraden bestätigen die Folgerungen von Kapitel 3.1. Ferner erweisen sich innerhalb der Fehlergrenzen die aus beiden Darstellungen erhaltenen Radikallebensdauern τ_R als nahezu identisch.

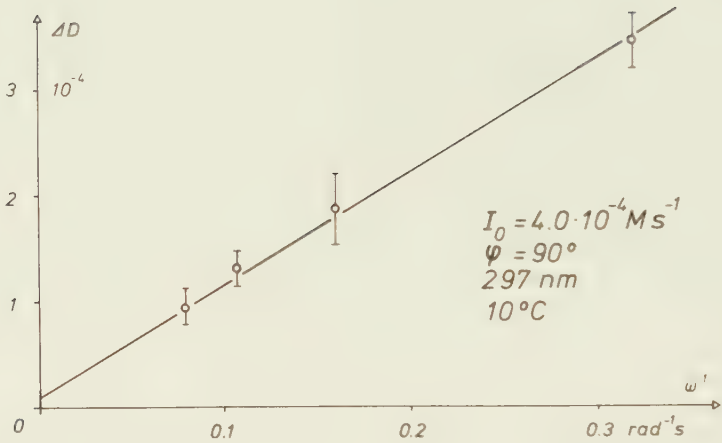
Figur 9 stellt ein punktwise während der Photolyse einer 0.056 M Lösung von Di-t-butylketon in 3-Methyl-3-pentanol bei 10°C mit der sehr tiefen Modulationsfrequenz von 0.5 s^{-1} ge-



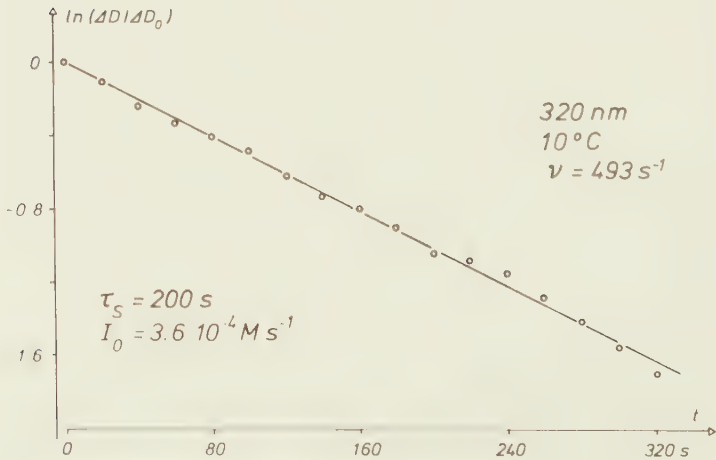
Figur 9: Effektspektrum bei tiefer Modulationsfrequenz
Ausgezogene Kurve: $n\pi^*$ -Absorptionsbande von Di-t-butylketon in 3-Methyl-3-pentanol

gemessenes Effektspektrum dar, wobei der Phasenwinkel auf $\phi = \pi/2$ gesetzt wurde. Die ausgezogene Kurve in Figur 9 zeigt die $n\pi^*$ -Absorptionsbande des Ketons. Offensichtlich muss das unter diesen Bedingungen gefundene modulierte Signal dem Edukt zugeschrieben werden. Figur 10 zeigt die Frequenzabhängigkeit dieses Ausserphase-Signals, gemessen mit einer 0.0188 M Lösung beim Absorptionsmaximum. Wie zu erwarten, ist Gleichung (19) erfüllt. Mit der Steigung der Geraden und $\epsilon_E(297) = 21.2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ konnte die Radikal-Erzeugungsrate I_0 via Gleichung (30) erhalten werden. Mit dieser wurden die Geschwindigkeitskonstante k der Radikal-Termination und der Extinktionskoeffizient des Radikals aus den von Figur 7,8 erhaltenen Parametern berechnet (Gleichung (24), (28), (29)).

Die Rate der Radikalerzeugung wurde auch aus dem Abklingen des Radikalsignals nach Unterbruch des Durchflusses der Probenlösung erhalten. Figur 11 stellt das nach Gleichung (33) beschriebene exponentielle Abklingen dar. Der aus τ_s erhaltene Wert von $I_0 = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ stimmt gut mit demjenigen aus Figur 10 ($4.0 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$) überein. Einsetzen von I_0 aus Figur 10 in Gleichung (28) führt mit dem aus Figur 7 erhaltenen Wert a_R für t-Butyl zu einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_R = (800 \pm 40) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 220 \text{ nm}$ und zu $\epsilon_R (200 \pm 20) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 307 \text{ nm}$. Parkes and Quinn erhielten $\epsilon_R = 1300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [16c] und $\epsilon_R = 2100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [16b] bei 229 nm. Diese Werte sind mit unseren kompatibel, wenngleich etwas grösser. Mit τ_R aus Figur 7,8 und I_0 wurde mit Gleichung (24) eine Geschwindigkeitskonstante der Radikaltermination von $2k = (0.71 \pm 0.06) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ berechnet. Diese lässt sich folgendermassen mit einem theoretischen Wert $2k^{\text{th}}$ vergleichen. Wir nehmen an, dass die Selbst-Termination kleiner, sterisch ungehinderter Radikale diffusionskontrolliert verläuft (5-7) und gut durch die von Smoluchowski-Gleichung (1) (Kapitel 1) beschrieben wird. Für diese Arbeit wurde der Diffusionskoeffizient durch eine bereits beschriebene Methode [17a] bestimmt zu $D = 3.62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für Isobutan in 3-Methyl-3-pentanol



Figur 10: Frequenzabhängigkeit von ΔD bei tiefen Modulationsfrequenzen und I_0 für t-Butyl

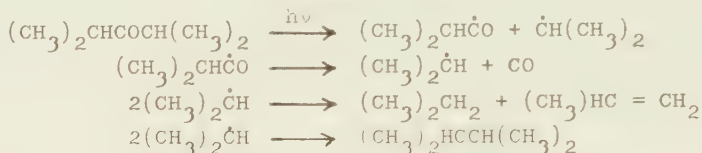


Figur 11: Bestimmung von I_0 für t-Butyl aus τ_s

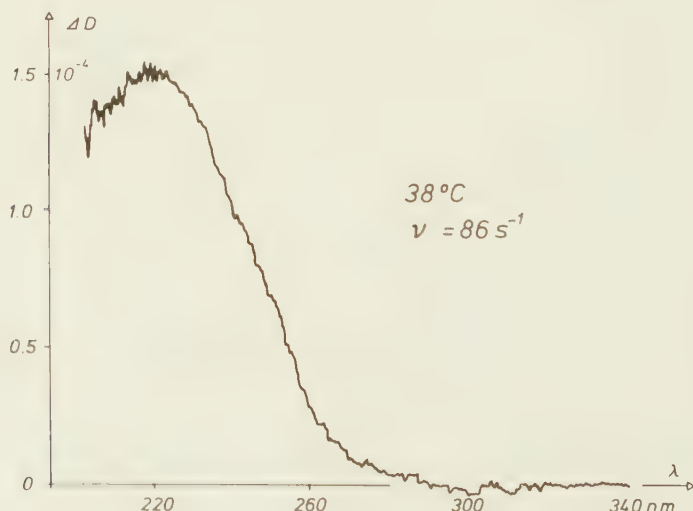
bei 10°C. Für t-Butyl wurde ein Reaktionsabstand von $\rho = 5.63 \text{ \AA}$ [6] eingesetzt. Das Verhältnis $2k/2k^{\text{th}} = 0.93$ zeigt sehr schön, dass die experimentellen und theoretischen Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen übereinstimmen. Dies erhärtet frühere Folgerungen betreffend die Faktoren, welche bei der Selbst-Termination transienter freier Radikale eine Rolle spielen. Eine Zusammenfassung aller Resultate für t-Butyl findet sich in Tabelle 1.

4.1.2. 2-Propylradikale

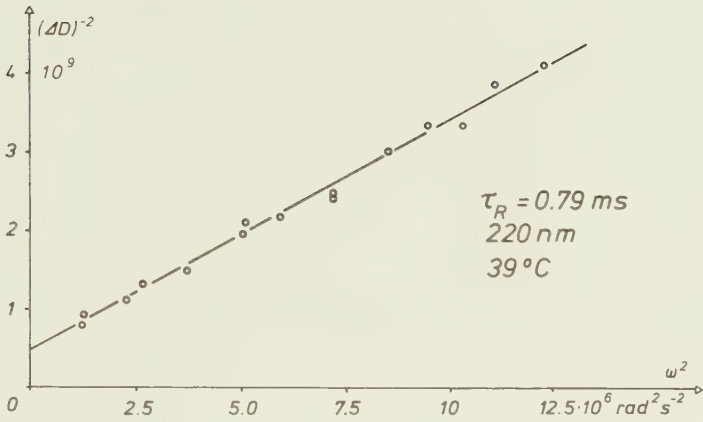
Photolyse von Diisopropylketon bei 313 nm führt zur Bildung von 2-Propyl-Radikalen in einer Reaktionssequenz, die analog wie die von Di-t-butylketon verläuft [18, 23, 24].



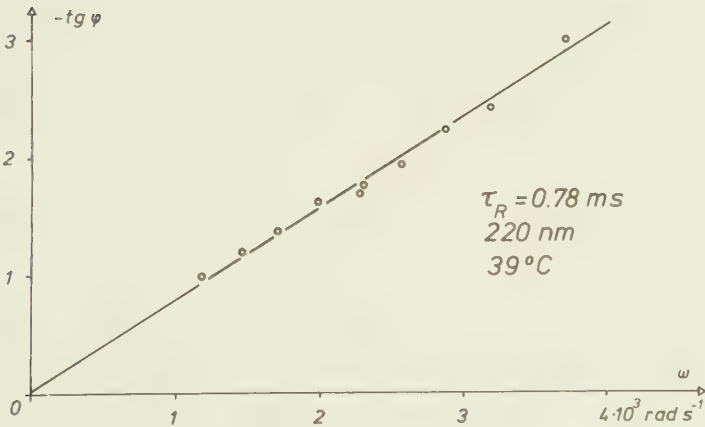
Für $T \geq 30^\circ\text{C}$ erfolgt die Decarbonylierung des Isobutyryl-Radikals rasch gegenüber der Radikaltermination, d.h., das System verhält sich gemäss dem vereinfachten Schema (8). Ein bei mittlerer Modulationsfrequenz (86 s^{-1}) während der Photolyse von 0.033 M Diisopropylketon in Hexadecan bei 38°C aufgenommenes Absorptionsspektrum wird in Figur 12 wiedergegeben (Auflösung 2 nm). Amplitude und Phase zeigen die für radikalische Zwischenstufen zu erwartende Frequenzabhängigkeit (vide infra).



Figur 12: Absorptionsspektrum von 2-Propyl in Hexadecan

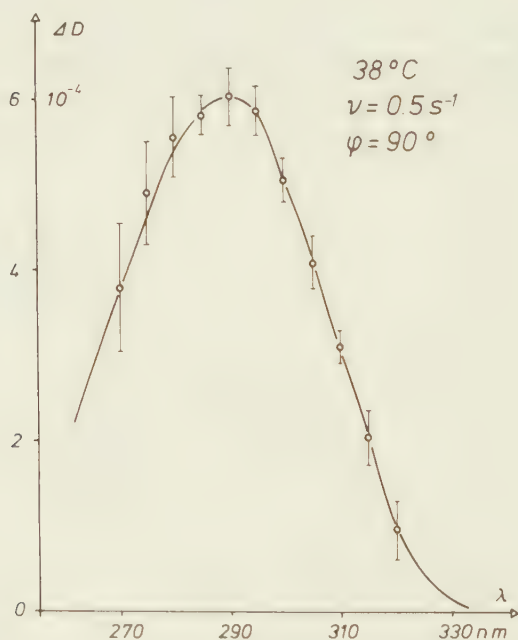


Figur 13: Frequenzabhängigkeit von ΔD für 2-Propyl in Hexadecan



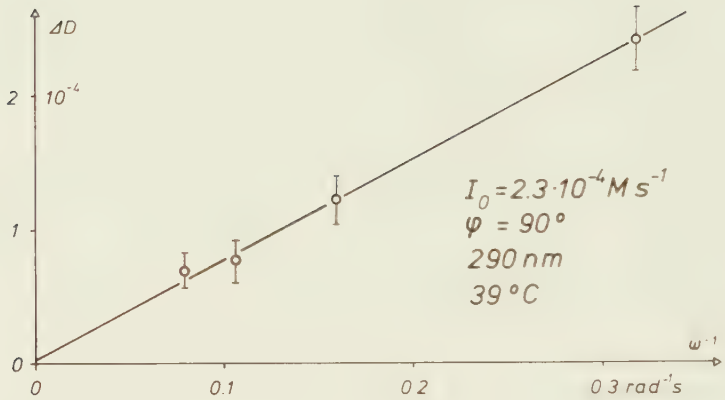
Figur 14: Frequenzabhängigkeit von ϕ für 2-Propyl in Hexadecan

Daher schreiben wir das Spektrum 2-Propyl zu. Parkes und Quinn [16b] erhielten in Gasphase eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 233 nm. Unser Spektrum weist in Lösung eine ähnliche, strukturlose Bande auf, die bei 290 nm einsetzt und ein Maximum bei 220 nm besitzt. Die Radikalebensdauer τ_R und $\epsilon_R \cdot I_0$ wurden mit einer 0.0254 M Ketonlösung bei 39°C aus den Frequenzabhängigkeiten von ΔD und ϕ bei $\lambda = 220$ nm bestimmt (Figuren 13, 14). Beide Methoden führten zu $\tau_R = (0.79 \pm 0.04)$ ms. Für die Bestimmung von I_0 wurde punktweise ein Effektspektrum mit einer 0.029 M Keton-Lösung bei 38°C und einer tiefen Modulationsfrequenz von 0.5 s^{-1} (Figur 15) aufgenommen. Dieses stimmt gut mit der $n\pi^*$ -Absorptions-

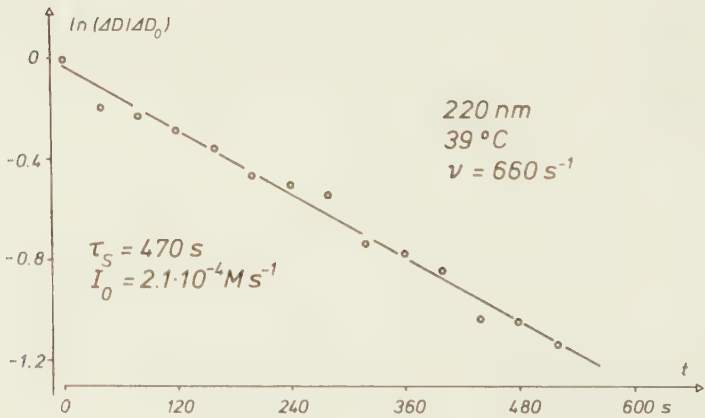


Figur 15: Effektspektrum bei tiefer Modulationsfrequenz
 Ausgezogene Kurve: $n\pi^*$ -Absorptionsbande von Diisopropylketon in Hexadecan

bande des Ketons überein. Die Frequenzabhängigkeit der Ausserphase-Komponente, gemessen bei $\lambda = 290$ nm mit einer 0.0254 M Keton-Lösung, führte mit $\epsilon_E(290) = 25.6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ zu $I_0 = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figur 16). Wie in Kapitel 4.1.1. wurde I_0 auch aus der Zerfallszeit τ_s der Radikalabsorption nach Unterbrechung des Durchflusses bei einer hohen Modulationsfrequenz (660 s^{-1}) bestimmt (Figur 17). Das Ergebnis ($I_0 = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$) stimmt gut mit demjenigen, welches aus dem Eduktspektrum erhalten wurde, überein. Aus $\epsilon_R I_0$ und I_0 wird ein Radikal-Extinktionskoeffizient von $\epsilon_R(220) = (1000 \pm 50) \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ erhalten. Dieser Wert ist vergleichbar mit früheren Daten aus Gasphase-Messungen $\epsilon_R(233) = 1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $920 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [16b, 25]. Mit τ_R und I_0 wurde für die Geschwindigkeitskonstante der Selbst-Termination von 2-Propyl in Hexadecan bei 39°C $2k = (3.5 \pm 0.4) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ erhalten. Für die Berechnung von $2k^{\text{th}}$ nach der von Smoluchowski-Gleichung (1) wurde für den Diffusionskoeffizienten D der bei 39°C gemessene Wert von Propan in Hexadecan eingesetzt ($D = 1.54 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$). Für den Reaktionsabstand von 2-Propyl wurde nach einer in Literaturzitat [7] beschriebenen Methode $\rho = 5.22 \text{ \AA}$ erhalten. Das Verhältnis $2k/2k^{\text{th}} = 1.14$ weicht nicht stark von 1 ab und zeigt somit, dass auch für 2-Propyl die Selbst-Termination gut durch die von Smoluchowski-Gleichung beschrieben wird. Die wichtigsten Ergebnisse für 2-Propyl sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



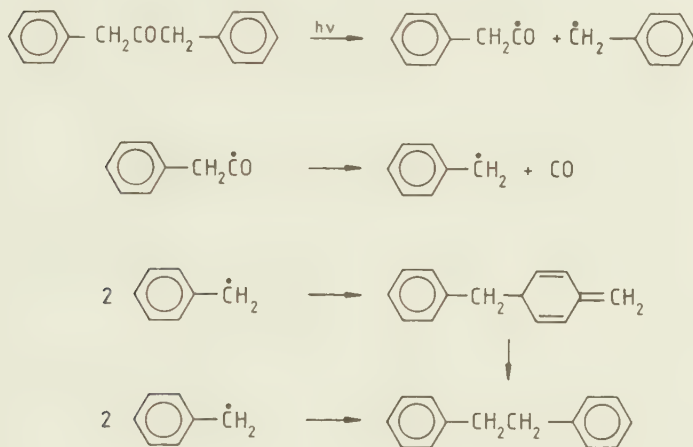
Figur 16: Frequenzabhängigkeit von ΔD bei tiefen Modulationsfrequenzen und I_0 für 2-Propyl



Figur 17: Bestimmung von I_0 für 2-Propyl aus τ_s

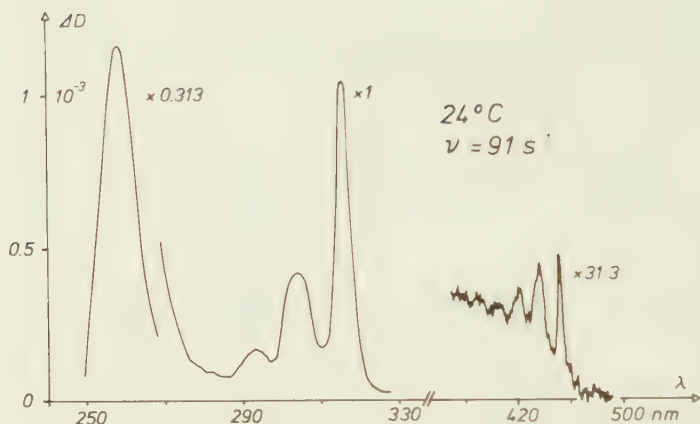
4.1.3. Benzylradikale

Bei der Photolyse von Dibenzylketon entstehen Benzylradikale nach folgendem Reaktionsschema [7, 18, 26]:



Auch bei diesem System ist bei Zimmertemperatur die Decarbonylierung der Acyl-Radikale viel schneller als die Terminationsreaktionen. Die Benzyl-Radikale führen zu Bibenzyl in nahezu quantitativer Ausbeute, teilweise nach der Isomerisierung instabiler Semibenzole, welche durch $\alpha\alpha$ - und $\alpha\beta$ -Kopplung entstehen. In Gegenwart von Säuren werden die Semibenzole zu benzylsubstituierten Toluolen überführt [26].

Figur 18 zeigt ein Absorptionsspektrum, aufgenommen bei $\nu = 91 \text{ s}^{-1}$ während der Photolyse von 0.0023 M Dibenzylketon in Cyclohexan bei 313 nm und 24°C (Auflösung 1 nm). Dieses wird Benzylradikalen zugeschrieben. Beiträge von Semibenzolen sind auszuschliessen, da eine durch Zugabe von 0.02 M CF_3COOH angesäuerte Lösung ein identisches Spektrum aufwies. Photolyse von 20% (Vol) Di-*t*-butylperoxid in Toluol, welche ebenfalls

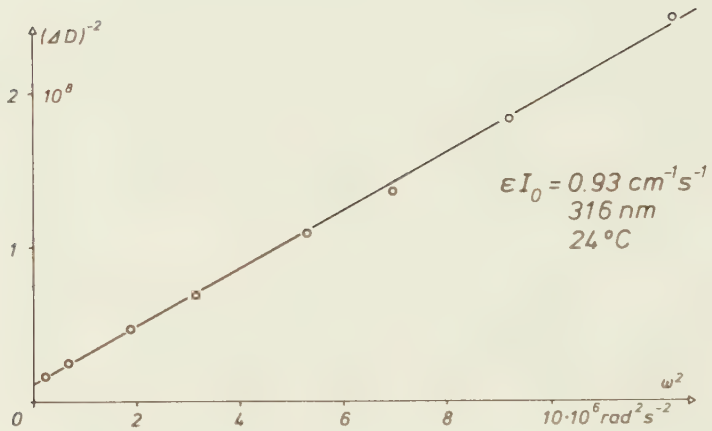


Figur 18: Absorptionsspektrum von Benzyl in Cyclohexan

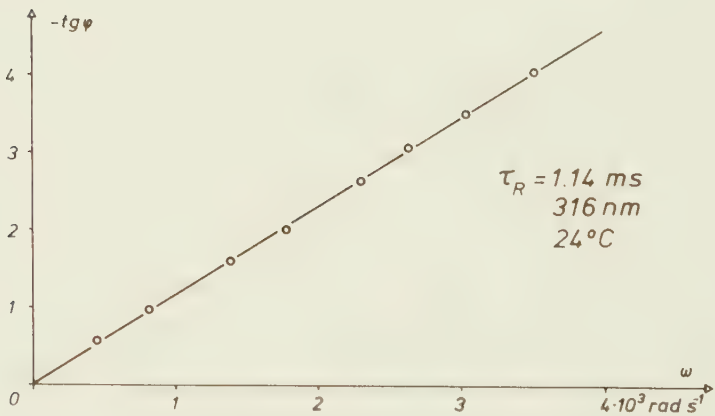
zu Benzylradikalen führt, zeigt im zugänglichen Spektralbereich ($\lambda \geq 300$ nm) ein identisches Spektrum.

Porter und Wright [27] berichteten als erste über das Absorptionsspektrum von Benzyl in der Gasphase, gefolgt von zahlreichen Autoren [28], die es unter verschiedenen Bedingungen gemessen haben. In Übereinstimmung mit der Literatur finden wir einen sehr intensiven Übergang bei $\lambda = 258$ nm, ein Bandensystem geringerer Intensität mit einem Maximum bei 316 nm und ein sehr schwaches langwelliges Bandensystem mit einem Maximum bei 452 nm. Dieser längstwellige Übergang ist früher sowohl in Absorption [29, 30] als auch in Emission [31, 32] beobachtet worden. Ein genauerer Vergleich mit publizierten Spektren zeigt, dass unser Spektrum durch Radikal-Substrat-Wechselwirkung [28] und Beiträge von Produkten nicht gestört wird, die bei 324 nm eine Schulter verursachen [31] oder zu einer permanenten Absorption bei 258 nm Anlass geben [29]. Die Lebensdauer τ_R und $\epsilon_R I_0$ von Benzyl in Lösungen von

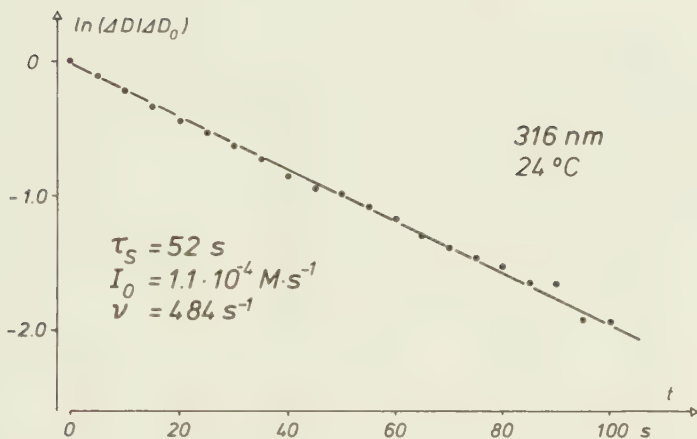
0.00146 M und 0.00179 M Dibenzylketon in Cyclohexan wurden bei Zimmertemperatur aus den Frequenzabhängigkeiten von ΔD und ϕ bestimmt. Die Figuren 19 und 20 zeigen die Ergebnisse für die 0.00179 M Lösung. Die Erzeugungsrate I_0 der Radikale wurde aus dem Abklingen des Radikalsignals nach Unterbruch des Durchflusses bei der hohen Modulationsfrequenz von $\nu = 484 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Figur 21 zeigt das Resultat für die 0.00179 M Lösung. In diesem Fall erwies es sich als unmöglich, I_0 direkt aus dem Effektspektrum bei langsamer Modulation zu erhalten, da festgestellt wurde, dass der nm*-Uebergang des Ketons durch Absorption unbekannter Produkte aus Nebenreaktionen gestört wurde. Die Extinktionskoeffizienten ϵ_R von Benzyl und die Geschwindigkeitskonstante k der Termination, die aus I_0 , $\epsilon_R I_0$ und τ_R erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für $\lambda = 316 \text{ nm}$ finden wir $\epsilon_R = 8800^{+700} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Im allgemeinen stimmt dieser Wert gut mit Literaturangaben überein. Für Benzyl in Cyclohexan finden sich $\epsilon_R = 12000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [33] und $\epsilon_R = 9000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [28]. Für Wasser als Lösungsmittel wurden $\epsilon_R = 9000$ [29], 8520 [34], 5500 [30d] und $2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [35] erhalten, in alkoholischer Lösung wurden die Werte $\epsilon_R = 2000$ [35] und $1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [36] bestimmt und bei Tieftemperatur-Messungen in Gläsern resultierten $\epsilon_R = 19000$ [37], 18000 [38] und $12000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [38]. Ferner existiert ein sehr hoher Gasphase-Wert von $\epsilon_R \leq 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [39]. Die Geschwindigkeitskonstante der Selbst-Termination von Benzyl in Cyclohexan bei Zimmertemperatur stimmt auch in diesem Fall sehr gut mit dem nach der von Smoluchowski-Gleichung (1) ermittelten theoretischen Wert $2k^{\text{th}}$ überein. Dieser wurde mit $\rho = 5.80 \text{ \AA}$ [7] und dem Diffusionskoeffizienten von Toluol in Cyclohexan bei Zimmertemperatur von $D = 1.58 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [7] berechnet, was ein Verhältnis von $2k/2k^{\text{th}} = 1.03$ ergibt. Der hier durch optische Spektroskopie erhaltene Wert für die absolute Geschwindigkeitskonstante stimmt weiter gut mit früheren Resultaten der kinetischen ESR überein [7], was die Genauigkeit beider Methoden bestätigt. Aufgrund der guten Uebereinstimmung der Resultate verschied-



Figur 19: Frequenzabhängigkeit von ΔD für Benzyl in Cyclohexan



Figur 20: Frequenzabhängigkeit von ϕ für Benzyl in Cyclohexan



Figur 21: Bestimmung von I_0 für Benzyl aus τ_s

dener unabhängiger Untersuchungen und Methoden für Benzyl in Cyclohexan bei Zimmertemperatur, so $2k = 4 \cdot 10^9$ [33], $4.0 \cdot 10^9$ [40], $4.1 \cdot 10^9$ [7] und $3.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ [diese Arbeit], darf wohl diese Selbst-Terminationskonstante als sehr gut bekannt und abgesichert angesehen werden, so dass sie sogar für Kalibrationszwecke vorgeschlagen wurde [7].

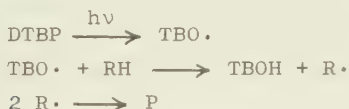
Tabelle 1: Spektraldaten und Terminationskonstanten transienter Radikale in Lösung

Radikal	T [°C]	λ_{max} [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	k_{t} [10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹]	$k_{\text{t}}/k_{\text{t}}^{\text{th}}$
t-Butyl in 3-Methyl- 3-pentanol	10	220 307	800 [±] 40 200 [±] 20	0.71 [±] 0.06	0.93
2-Propyl in Hexadecan	39	220	1000 [±] 50	3.5 [±] 0.4	1.14
Benzyl in Cyclohexan	24	258 293 304 316 422 436 452	31400 [±] 3200 1400 [±] 200 3500 [±] 400 8800 [±] 700 95 [±] 20 120 [±] 20 130 [±] 20	3.6 [±] 0.2	1.03

4.2. Radikalerzeugung durch Photolyse von Di-t-butylperoxid

4.2.1. Allgemeines

Eine einfache Methode zur Erzeugung freier Radikale geht von der Di-t-butylperoxid (DTBP)-Photolyse aus [41]. Bei Bestrahlung bei 313 nm entstehen primär sehr reaktive t-Butoxy-Radikale TBO $\cdot$, die von einem geeigneten Substrat RH, sofern dieses in genügender Konzentration vorliegt, sehr rasch Wasserstoff unter Bildung von Radikalen R $\cdot$ abstrahieren. Anschließend terminieren diese zu Produkten.



Das System wurde in dieser Arbeit zur qualitativen Beobachtung einer grösseren Anzahl von Absorptionsspektren freier Radikale eingesetzt. Die Lebensdauerbestimmung erfolgte grob anhand der Messung der Phasenwinkel des beobachteten Transienten bei fester Modulationsfrequenz (typisch 79 Hz). Aus den Gleichungen (7), (22) und (24) ergibt sich weiter

$$\epsilon_R = \Delta D / l \Delta [R] = \Delta D \cdot 8 k \tau_R (1 + \omega^2 \tau_R^2)^{1/2} / l \quad (47)$$

$2k$ lässt sich unter Annahme diffusionskontrollierter Radikalterminationen nach der Smoluchowskigleichung (1) abschätzen. Einsetzen in Gleichung (47) zusammen mit den experimentellen Werten von ΔD und τ_R erlaubt somit eine grobe Bestimmung von Extinktionskoeffizienten ϵ_R . Da meistens unter Bedingungen $\omega \tau_R < 1$ gemessen wurde, wurden die Radikalamplituden $\Delta[R]$ nach einer von H. Paul [9] vorgeschlagenen Korrekturgleichung mit Korrekturen $\leq 13\%$ korrigiert.

Bei den Untersuchungen dieses Kapitels wurde auf eine chemische Produktanalyse der verschiedenen eingesetzten Systeme sowie auf eine genauere frequenzabhängige Bestimmung der Kinetik verzichtet, was streng genommen allein eine sichere

Identifizierung des Transientenspektrums erlauben würde. Beiträge von Transienten aus Nebenreaktionen können nämlich ein Transientenspektrum stark verfälschen. Um trotzdem eine sichere Zuordnung der Spektren zu gewährleisten, wurden folgende Vorsichtsmassnahmen beachtet: Wenn Produkt- und Eduktsignal um 90° phasenverschoben auf dem Transientensignal stehen (Figur 4, 5), was näherungsweise unter unseren Messbedingungen bei der Aufzeichnung von Spektren erfüllt ist (relativ kleine Frequenz, relativ kleiner Phasenwinkel des Transienten), so lässt sich die Gesamtamplitude ΔD_{P-E} von Produkt und Edukt auf einfache Weise aus einem nachträglich bestimmten Differenzspektrum von bestrahlter und unbestrahlter Lösung ermitteln mit der Schichtdicke L , der optischen Dichte D des Differenzspektrums und der ursprünglichen Verweildauer τ der bestrahlten Lösung

$$\Delta D_{P-E} = \frac{1D}{L\omega\tau} \quad (48)$$

Mit $\Delta D = \{(\Delta D_R)^2 + (\Delta D_{P-E})^2\}^{\frac{1}{2}}$ ist sofort ersichtlich, dass für $\Delta D_{P-E} < \Delta D_R$ der Einfluss auf die Gesamtamplitude recht klein ist. Aufgrund von Differenzspektren aller eingesetzten Systeme konnten solche Beiträge ausgeschlossen werden. Zusätzlich wurden bei allen Systemen die vorliegenden Radikale unter ähnlichen Bedingungen ESR-spektroskopisch identifiziert [42] (Ausnahme: Peroxyradikale).

4.2.2. Sekundäre und tertiäre Alkylradikale

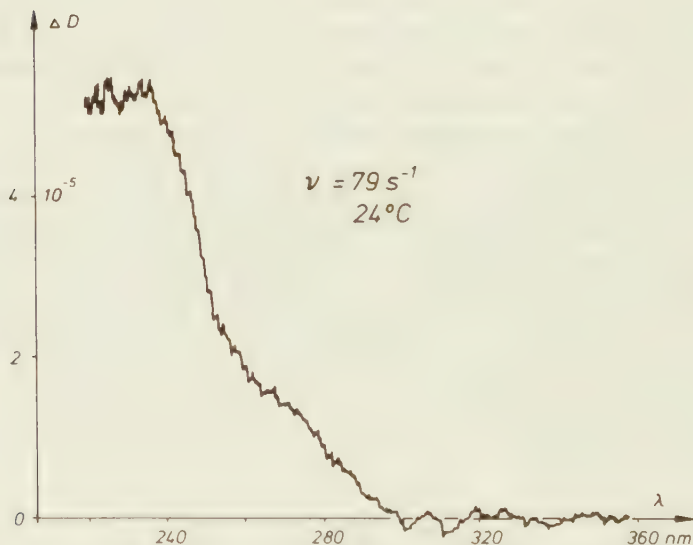
In Kapitel 4.1. wurden mit 2-Propyl und t-Butyl bereits zwei Vertreter sekundärer und tertiärer Alkylradikale vorgestellt. Das Absorptionsspektrum von 2-Propyl beginnt bei $\lambda < 300$ nm und besitzt ein Maximum bei 220 nm. Hingegen weist t-Butyl neben der Absorptionsbande bei 220 nm noch eine weniger intensive Bande bei 307 nm auf. Es ist zu vermuten, dass bei weiteren sekundären und tertiären Alkylradikalen ein ähnliches Absorptionsverhalten auftritt.

Die Figuren 22 und 23 zeigen Absorptionsspektren, beobachtet bei $\nu = 79 \text{ s}^{-1}$ während der Photolyse von a) 2% DTBP in 2,2-Dimethyl-butan und b) 3% DTBP in 2,3-Dimethyl-butan bei Zimmertemperatur und einer spektralen Auflösung von 3 nm, mit bei 240 nm bestimmten Lebensdauern von 0.27 ms und 0.31 ms. Diese Transientenspektren ordnen wir 2,2-Dimethyl-but-3-yl- und 2,3-Dimethyl-but-2-yl-Radikalen zu, da von 2,2-Dimethyl-butan bevorzugt sekundärer und von 2,3-Dimethyl-butan bevorzugt tertiärer Wasserstoff abstrahiert wird [42].

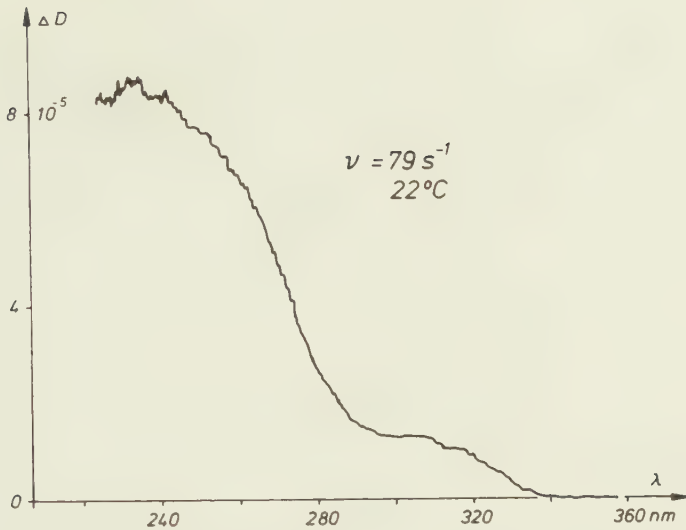
Die Figuren 24 und 25 zeigen Absorptionsspektren, die während der Photolyse von a) 2% DTBP in Cyclopentan und b) 2% DTBP in Methylcyclopentan mit $\nu = 79 \text{ s}^{-1}$ aufgezeichnet wurden, ebenfalls bei Zimmertemperatur und einer Auflösung von 3 nm, wobei Lebensdauern von 0.49 ms und 0.24 ms (240 nm) gemessen wurden. Diese Spektren sind Cyclopentyl- und 1-Methyl-cyclopent-1-yl-Radikalen zuzuordnen, da bei Cyclopentan sekundärer und bei Methylcyclopentan bevorzugt tertiärer Wasserstoff abstrahiert wird [42].

Die Figuren 26 und 27 zeigen Absorptionsspektren, aufgezeichnet bei Zimmertemperatur und $\nu = 79 \text{ s}^{-1}$ während der Photolyse von a) 4% DTBP in Cyclohexan und b) 2% DTBP in 1,3,5-Trimethyl-cyclohexan (cis + trans) bei einer Auflösung von 3 nm, wobei bei 240 nm Lebensdauern von 0.23 ms und 0.57 ms gemessen wurden. Diese Spektren lassen sich Cyclohexyl- und 1,3,5-Trimethyl-cyclohex-1-yl-Radikalen zuordnen, da bei Cyclohexan sekundärer

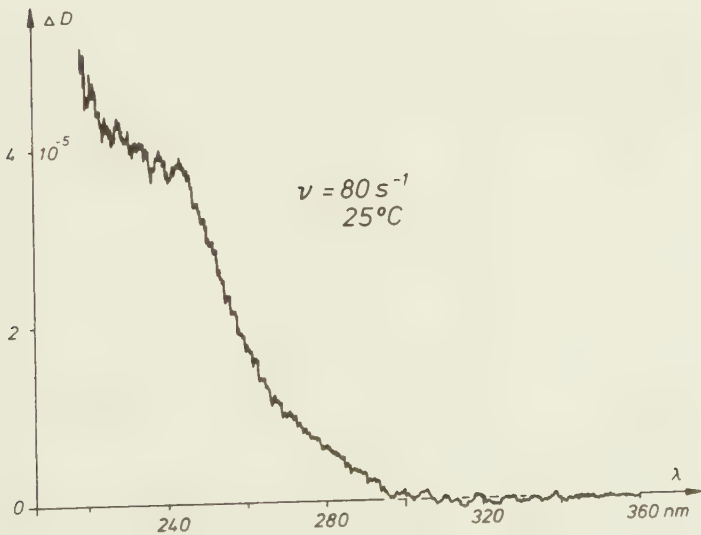
und bei 1,3,5-Trimethyl-cyclohexan bevorzugt tertiärer Wasserstoff abstrahiert wird [42]. Für die Abschätzung von Extinktionskoeffizienten wurde $2k^{\text{th}}$ nach der in Kap. 1 angegebenen Methode berechnet mit $\rho = 6.3 \text{ \AA}$ und $D = 3.41 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [43] für 2,2-Dimethyl-butan, $\rho = 6.3 \text{ \AA}$ und $D = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [43] für 2,3-Dimethyl-butan, $\rho = 5.7 \text{ \AA}$ und $D = 3.17 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [43] für Cyclopentan und $\rho = 6.1 \text{ \AA}$ und $D = 1.46 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [43] für Cyclohexan. Für Methylcyclohexan und 1,3,5-Trimethyl-cyclohexan existieren keine Literaturangaben zu Selbstdiffusionskoeffizienten. Da es ohnehin nur um eine Abschätzung geht, wurde näherungsweise $2k^{\text{th}}$ von Cyclopentan und Cyclohexan eingesetzt. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.



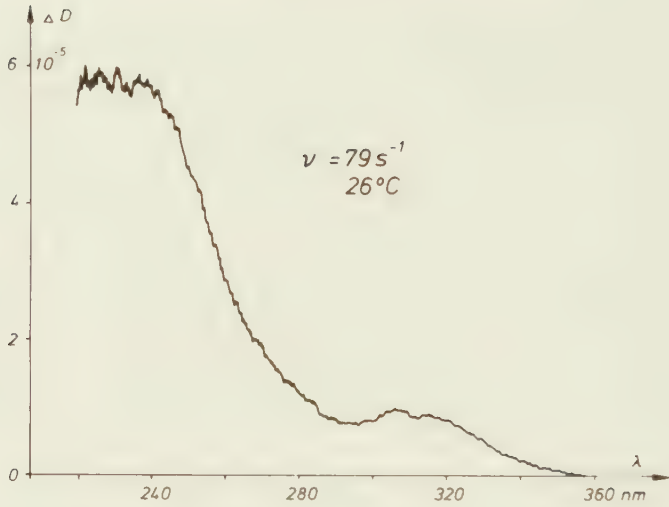
Figur 22: Absorptionsspektrum von 2,2-Dimethyl-but-3-yl in 2,2-Dimethyl-butan



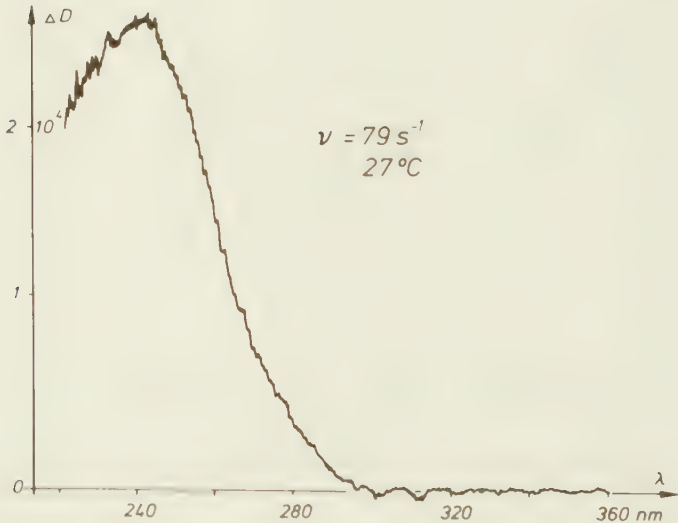
Figur 23: Absorptionsspektrum von 2,3-Dimethyl-but-2-yl in 2,3-Dimethyl-butan



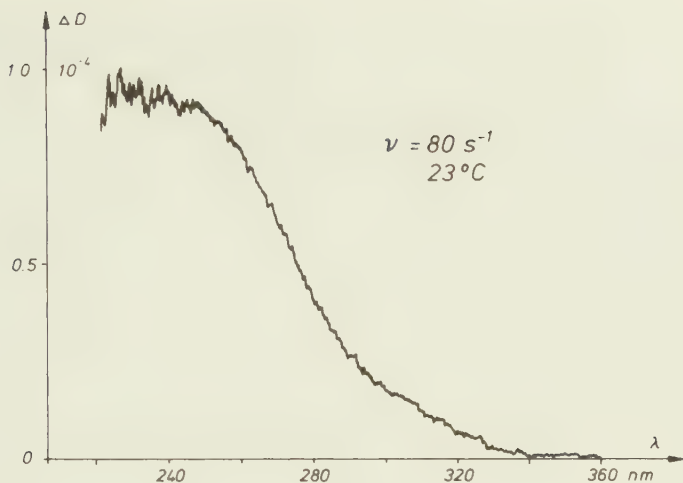
Figur 24: Absorptionsspektrum von Cyclopentyl in Cyclopentan



Figur 25: Absorptionsspektrum von 1-Methyl-cyclopent-1-yl
in Methylcyclopentan



Figur 26: Absorptionsspektrum von Cyclohexyl in Cyclohexan



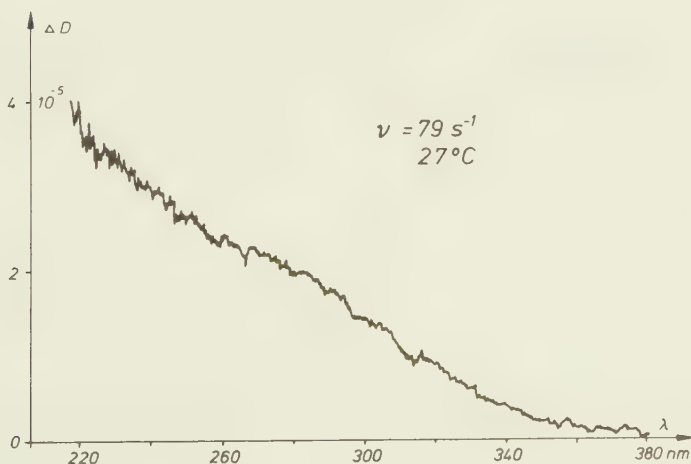
Figur 27: Absorptionsspektrum von 1,3,5-Trimethyl-cyclohex-1-yl in 1,3,5-Trimethyl-cyclohexan

Das Absorptionsspektrum von Cyclohexyl ist bereits gut bekannt [44]: In Cyclohexan beginnt die Absorption bei ungefähr 300 nm mit einem Maximum zwischen 235 nm und 255 nm, was gut mit unserem Befund übereinstimmt. Wir messen ein Maximum bei 242 nm mit $\epsilon_R^{\text{calc}} = 1300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, was sich mit Literaturwerten gut verträgt, so für Cyclohexyl in Cyclohexan mit $\epsilon_R = 1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 240 nm [44a], $\epsilon_R = 2100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 240 nm [44b], $\epsilon_R = 340 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 255 nm [44c] und für Cyclohexyl in Wasser mit $\epsilon_R = 920 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 250 nm [44d]. Ebenfalls bekannt ist das Absorptionsspektrum von Cyclopentyl in Wasser [45, 44d]. Dieses weist eine ähnliche Kontur wie unser Spektrum auf mit $\epsilon_R = 900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 230 nm, was sich gut mit unserem Wert, $\epsilon_R^{\text{calc}} = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 230 nm, vergleichen lässt, die Absorption setzt aber schon bei 350 nm ein. Offenbar absorbiert Cyclopentyl in wässrigem Medium bei grösseren Wellenlängen als im unpolaren Lösungsmittel, was auch für Cyclohexyl der Fall zu sein scheint [44b].

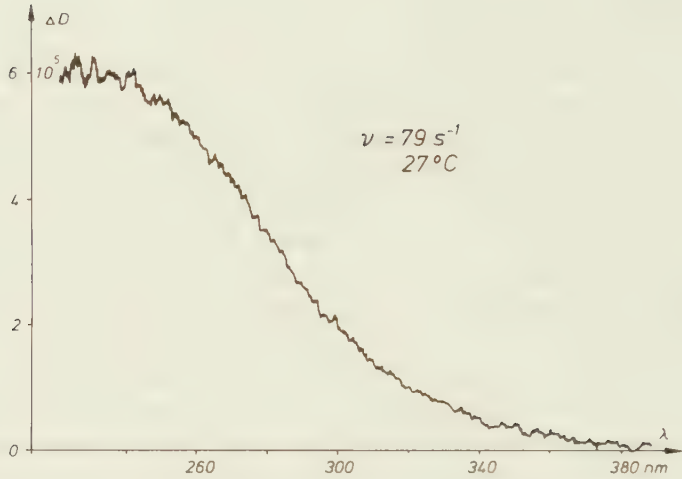
Wie die Spektren tertiärer Alkylradikale zeigen, tritt offenbar immer ein relativ langwelliger Absorptionsübergang geringerer Intensität auf, der bei ungefähr 300 nm teils mit einem Maximum, teils als Schulter, in Erscheinung tritt. Aber auch sekundäre Alkylradikale zeigen teilweise solche Uebergänge, allerdings bei etwas kürzeren Wellenlängen, so 2,2-Dimethylbut-3-yl und Cyclopentyl, wo deutlich eine Schulter bei ungefähr 270 nm beobachtet wird. Um die Natur dieser Uebergänge abzuklären, müssten quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden. Es ist zu vermuten, dass bei sekundären und tertiären Alkylradikalen neben dem kurzwelligen Uebergang bei ungefähr 230 nm, der in Analogie zum $2p \rightarrow 3s$ Uebergang von Methyl [46], überwiegend Rydbergcharakter aufweisen soll [16], noch längerwellige Uebergänge existieren, die zu angeregten Konfigurationen wie z.B. $(sp^2)^2(sp^2)^2(sp^2)^1(2p)^2$ führen könnten.

4.2.3. Hydroxyalkylradikale

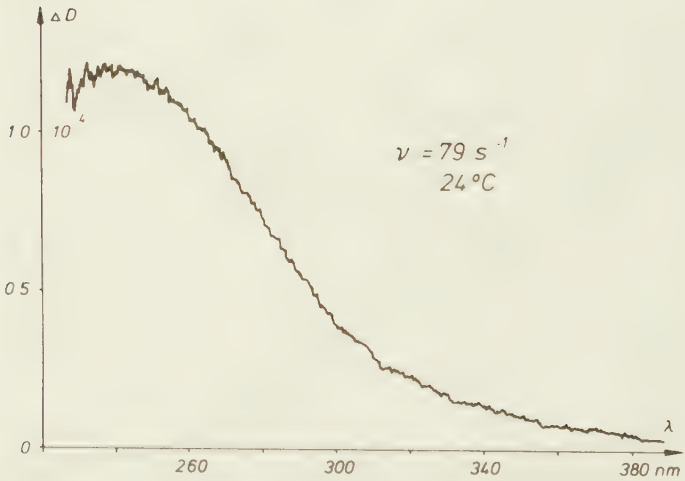
Die Figuren 28-30 zeigen Absorptionsspektren, beobachtet während der Photolyse von a) 2% DTBP in Methanol, b) 2% DTBP in Aethanol und c) 2% DTBP in 2-Propanol bei Zimmertemperatur, $\nu = 79 \text{ s}^{-1}$ und einer Auflösung von 3 nm, wobei bei 240 nm Lebensdauern von 0.31 ms, 0.61 ms und 0.84 ms bestimmt wurden. Diese Transientenspektren sind Hydroxymethyl-, 1-Hydroxy-äthyl- und 2-Hydroxy-prop-2-yl-Radikalen zuzuordnen, da von Methanol bevorzugt primärer, von Aethanol sekundärer und von 2-Propanol tertiärer Wasserstoff abstrahiert wird [42]. 2-Hydroxy-prop-2-yl wurde auch photolytisch aus 0.7% Aceton in 2-Propanol generiert, wobei bei Zimmertemperatur und $\nu = 77 \text{ s}^{-1}$ ein mit Figur 30 übereinstimmendes Spektrum erhalten wurde. $2k^{\text{th}}$ und ϵ_R^{calc} wurden auf gleiche Weise wie in Kapitel 4.2.2. berechnet mit $\rho = 4.2 \text{ \AA}$ und $D = 2.30 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [43] für Methanol, $\rho = 4.8 \text{ \AA}$ und $D = 1.01 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [43] für Aethanol und $\rho = 5.3 \text{ \AA}$ und $D = 6.16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [43] für 2-Propanol. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



Figur 28: Absorptionsspektrum von Hydroxymethyl in Methanol



Figur 29: Absorptionsspektrum von 1-Hydroxy-äth-1-yl in Aethanol



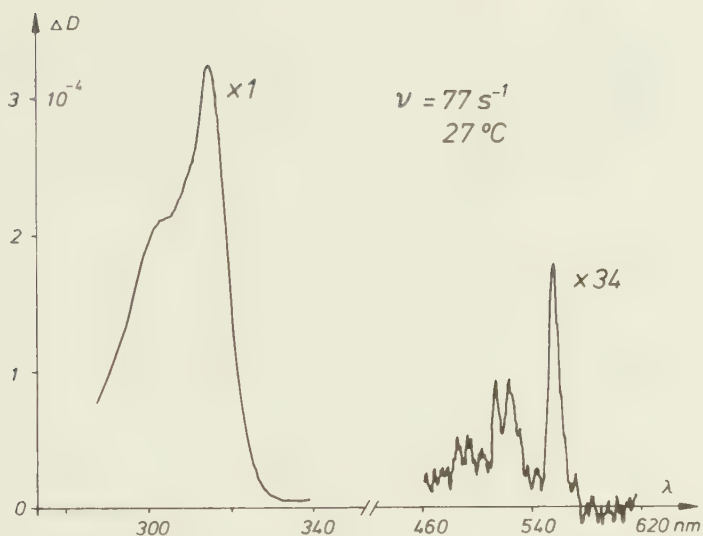
Figur 30: Absorptionsspektrum von 2-Hydroxy-prop-2-yl in 2-Propanol

Das Spektrum von Hydroxymethyl steht im allgemeinen in Einklang mit Literaturangaben. Sauer et al. [47a] finden für dieses Radikal in wässriger Lösung ebenfalls eine Schulter bei 280 nm und $\lambda_{\max} < 260$ nm. Die Spektren von Simic et al. [47b] zeigen für Hydroxymethyl in neutraler wässriger Lösung und in Methanol andeutungsweise ebenso eine Schulter und $\lambda_{\max} < 210$ nm. Bei tiefer Temperatur (77K) wurde γ -radiolytisch eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum zwischen 265 nm und 270 nm [47c, d] beobachtet. Keine Übereinstimmung findet man mit den Angaben von Habersbergerova et al. [47e], deren Spektrum sich von 210 nm bis ungefähr 500 nm erstreckt. Unser geschätzter Extinktionskoeffizient, $\epsilon_R^{\text{calc}} = 150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 280 nm, lässt sich grob mit Literaturwerten für Hydroxymethyl in neutralem wässrigen Medium vergleichen, so mit $\epsilon_R = 60 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [47a] und $\epsilon_R = 400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [47b] bei derselben Wellenlänge. Das Absorptionsspektrum von 1-Hydroxy-äth-1-yl ist ebenfalls bekannt [48, 47b, 47e]; unsere Messungen zeigten übereinstimmendes Absorptionsverhalten. Der abgeschätzte Extinktionskoeffizient, $\epsilon_R^{\text{calc}} = 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 230 nm, stimmt gut mit Literaturwerten überein, so mit $\epsilon_R = 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 240 nm [48b] und $\epsilon_R = 870 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 255 nm [48c]. Im Gegensatz zu pulsradiolytischen Arbeiten [47b, 49] beobachten wir bei 2-Hydroxy-prop-2-yl ein Maximum bei 240 nm mit $\epsilon_R^{\text{calc}} = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Simic et al. [47b] messen in neutralem wässrigen Medium $\epsilon_R = 670 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 280 nm.

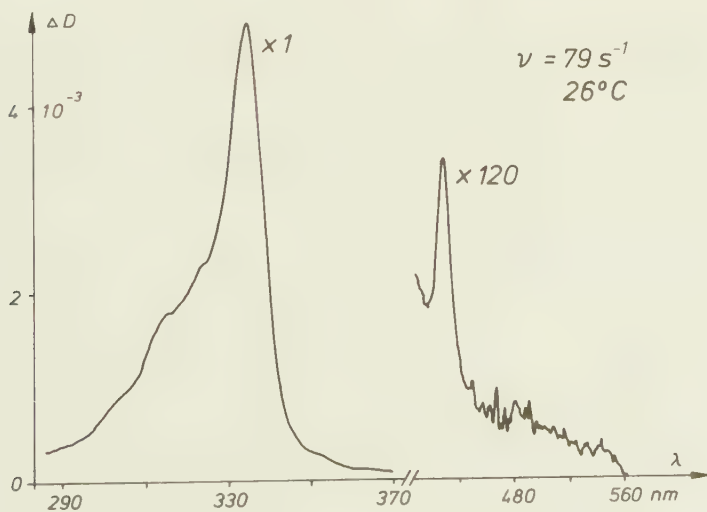
4.2.4. Radikale mit konjugierten π -Elektronensystemen

Benzyl, ein typischer Vertreter eines Radikals mit konjugierten π -Elektronen, ist bereits in Kapitel 4.1.3. beschrieben. Die Figuren 31-33 zeigen Absorptionsspektren weiterer derartiger Spezies, beobachtet bei $77 \text{ s}^{-1} \leq \nu \leq 79 \text{ s}^{-1}$ und Zimmertemperatur während der Photolyse von a) 12% DTBP / 20% 1,4-Cyclohexadien in Cyclohexan, b) 6% DTBP / 10% Diphenylmethan in Benzol und c) 10% Acetylaceton in DTBP, bei einer Auflösung von 2 nm. Es wurden Lebensdauern von a) 0.53 ms (315 nm), b) 0.94 ms (335 nm) und c) 0.54 ms (570 nm) gemessen. Beim System Acetylaceton in DTBP erfolgte die Photolyse bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm. Die Spektren von Figuren 31, 32 sind Cyclohexadienyl- und Diphenylmethyl-Radikalen zuzuordnen [42]. Das Spektrum von Figur 33 ordnen wir 1-Acetyl-2-hydroxy-allyl zu, da diese Spezies ESR-spektroskopisch unter ähnlichen Bedingungen (25% Acetylaceton in DTBP, Anregung bei 365 nm, -17°C) identifiziert werden konnte [42]. Zur Berechnung von $2k^{\text{th}}$ stehen keine Literaturwerte von Diffusionskoeffizienten zur Verfügung. Diese wurden aus der Viskosität der betreffenden Lösungen nach Spornol und Wirtz [5, 50] berechnet. Die zusammengefassten Resultate finden sich in Tabelle 2.

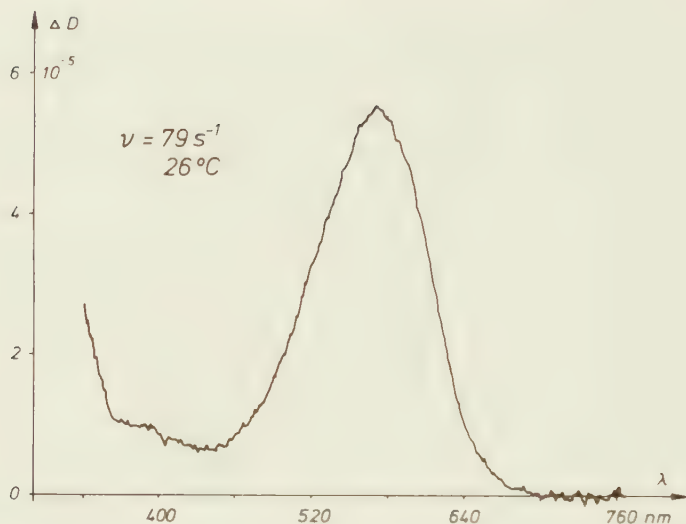
Cyclohexadienyl ist optisch-spektroskopisch gut untersucht [31, 44b, 47a, 51]. In Cyclohexan weist dieses Radikal bei 315 nm eine intensive Absorptionsbande auf [44b], in wässriger Lösung liegt das Maximum bei 311 nm mit $\epsilon_{\text{max}} = 5400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [47a] und $\epsilon_{\text{max}} = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [51c], und in Benzol, bei 77 K, wurde bei 315 nm $\epsilon_{\text{max}} = 12100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt [51b]. Wir erhalten $\epsilon_{\text{R}}^{\text{calc}} = 5300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 315 nm. Shida et al. [51b] beobachteten γ -radiolytisch bei tiefer Temperatur (77 K) neben dem intensiven Bandensystem bei 315 nm eine langwellige strukturierte Absorption mit einer 0-0-Bande bei 556 nm, die gemäss einer quantenchemischen Rechnung und einer Untersuchung der Fluoreszenz von Cyclohexadienyl dem längstwelligen Elektro-



Figur 31: Absorptionsspektrum von Cyclohexadienyl in DTBP /
1,4-Cyclohexadien / Cyclohexan



Figur 32: Absorptionsspektrum von Diphenylmethyl in DTBP /
Diphenylmethan / Benzol



Figur 33: Absorptionsspektrum von 1-Acetyl-2-hydroxy-allyl in Acetylacetone / DTBP

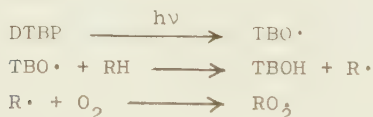
nenübergang zuzuordnen ist [51a]. Wir beobachteten eine ebensolche Absorption mit einer O-O-Bande bei 556 nm und $\epsilon_R^{\text{calc}} = 86 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, wobei unser Spektrum sehr gut mit demjenigen von Shida et al. übereinstimmt. Diphenylmethyl zeigt bei tiefer Temperatur (77 K) eine strukturierte Absorption mit $\lambda_{\text{max}} = 335,5 \text{ nm}$ und Nebenmaxima bei 330 nm, 324 nm und 312 nm [52a, b], andererseits wurde aber auch eine Absorption mit $\lambda_{\text{max}} = 336,5 \text{ nm}$ und einem Nebenmaximum bei 331,4 nm beobachtet [52c]. Nach [52d] soll der längstwellige Absorptionsübergang bei 457 nm zu finden sein, hingegen weist ein Diphenylmethyl zugeordnetes Fluoreszenzspektrum, ebenfalls bei tiefer Temperatur, eine O-O-Bande bei 523 nm auf [52b]. Wir finden für Diphenylmethyl eine sehr intensive Absorptionsbande mit $\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$ und $\epsilon_R^{\text{calc}} = 140000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und eine Bande mittlerer Intensität mit $\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$ und $\epsilon_R^{\text{calc}} = 820 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Als längstwelliger Übergang ist eine unstrukturierte Schulter bei 500 nm zu beobachten. Vergleicht man die längstwellige Absorption mit dem stark strukturierten

rierten Fluoreszenzspektrum von Diphenylmethyl, das eine intensive 0-0-Bande aufweist, so liegt die Vermutung nahe, dass die Geometrie von Grund- und Anregungszustand stark verschieden sein dürfte.

4.2.5. Peroxyradikale

Peroxyradikale, die bei der Autoxidation von Kohlenwasserstoffen eine grosse Rolle spielen, haben das Interesse vieler Arbeitsgruppen erweckt [53]. Im Gegensatz zu den relativ langlebigen tertiären verläuft die Termination von primären und sekundären Alkylperoxy-Radikalen wesentlich schneller ($2k \geq 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Die Kinetik primärer und sekundärer Alkylperoxy-Radikale ist umstritten. Russel [54] schlug vor, dass die Termination von α -H-Peroxy-Radikalen über einen zyklischen Uebergangskomplex verläuft, wofür sich auch chemische und spektroskopische Hinweise finden liessen [55]. Einige experimentelle Ergebnisse und thermochemische Argumente sprechen aber gegen einen cyclischen Uebergangszustand, was Nangia und Benson veranlasste, einen komplexeren Kettenreaktionsmechanismus vorzuschlagen [53].

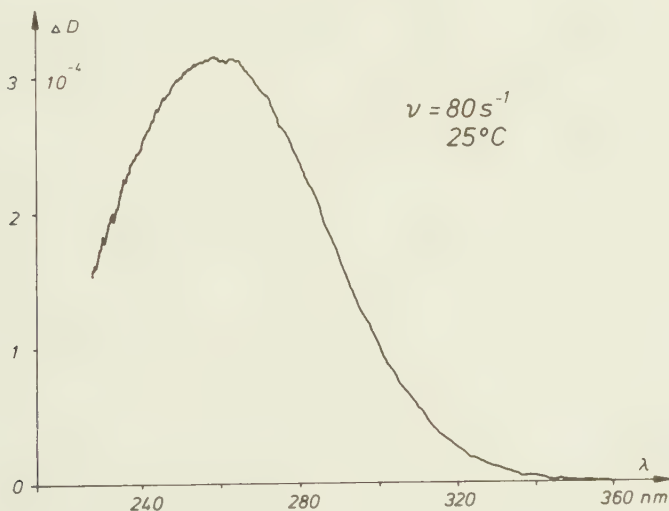
Alkylperoxyradikale lassen sich gut durch Photolyse von Di-*t*-butylperoxid in sauerstoffgesättigten Lösungen generieren [56].



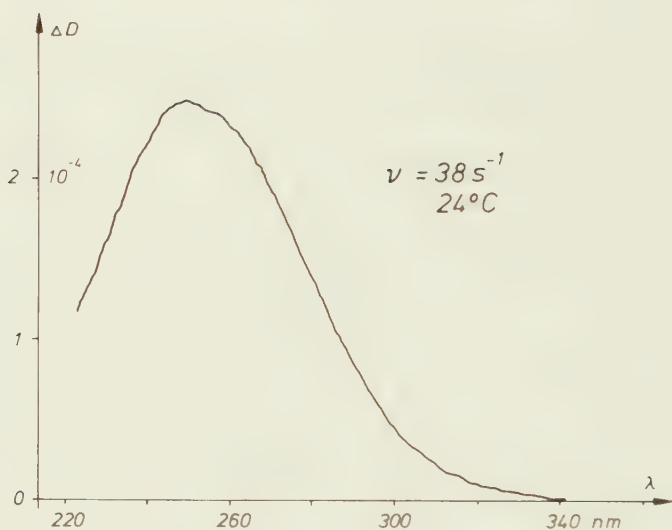
Die Figuren 34-36 zeigen Absorptionsspektren, während der Photolyse sauerstoffgesättigter Lösungen von a) 4% DTBP in Cyclohexan, b) 2% DTBP in 2,2-Dimethyl-butan und c) 2% DTBP in Aethanol bei Zimmertemperatur und einer Auflösung von 3 nm aufgezeichnet, bei Modulationsfrequenzen $38 \text{ s}^{-1} \leq \nu \leq 80 \text{ s}^{-1}$. Die Lebensdauern betrugen für a) 8.6 ms (260 nm), b) 4.0 ms (250 nm) und c) 3.5 ms (250 nm). Die breiten, unstrukturierten Absorptionsbanden weisen Maxima bei 245 nm bis 259 nm auf und unterscheiden sich deutlich von den Spektren der entsprechenden entgasteten Lösungen (Figuren 26, 22, 29), auch sind die gemessenen Lebensdauern erwartungsgemäss viel grösser als diejenigen der korrespondierenden Alkylradikale. Die Spektren

lassen sich somit Cyclohexylperoxy-, 2,2-Dimethyl-3-butylperoxy- und 1-Hydroxy-1-äthylperoxy-Radikalen zuordnen. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

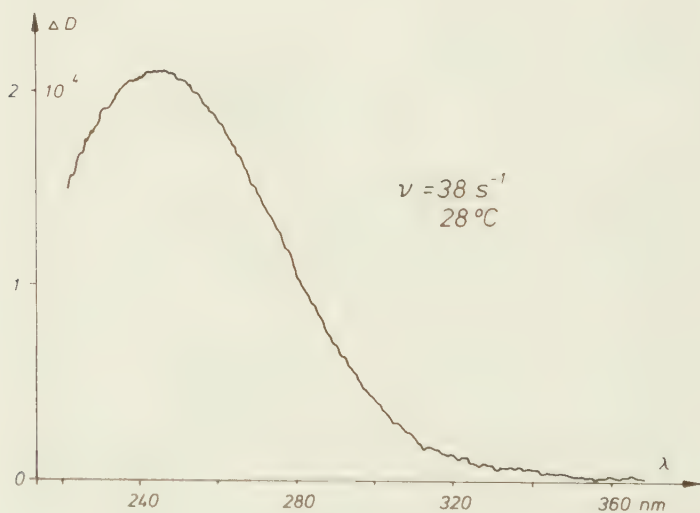
Das Spektrum von Cyclohexylperoxy stimmt gut mit demjenigen von Simic et al. [44a] überein, die pulsradiolytisch ein Maximum bei 255 nm beobachteten, mit $\epsilon_{\max} = 1900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, und für die Terminationskonstante des Radikals in Cyclohexan $2k = 2.3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhielten. Einsetzen des Literaturwertes $\epsilon_{\max}$ in Gleichung (47) führt zu einer etwa zehnmal grösseren Terminationskonstante von $2k = 2.0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nach Nangia und Benson [53] hängt indessen die experimentell bestimmte Terminationskonstante stark von den experimentellen Bedingungen ab und müsste unter milden Bedingungen grösser sein als die pulsradiolytisch beobachtete. In unserem Fall müsste aber zuerst abgeklärt werden, ob die Generierung der Peroxyradikale genügend sauber ist, um kinetische Messungen zuzulassen.



Figur 34: Absorptionsspektrum von Cyclohexylperoxy in Cyclohexan



Figur 35: Absorptionsspektrum von 2,2-Dimethyl-3-butylperoxy
in 2,2-Dimethyl-butan



Figur 36: Absorptionsspektrum von 1-Hydroxy-1-äthylperoxy
in Aethanol

Tabelle 2: Absorptionsverhalten kurzlebiger freier Radikale

Radikal	T [°C]	τ_R [ms]	$2k^{th}$ [10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹]	λ_{max} [nm]	ϵ_{calc}^R [M ⁻¹ cm ⁻¹]
2,2-Dimethyl-but-3-yl	24	0.27	8.1	~230	800
in 2,2-Dimethyl-butan				270s	300
2,3-Dimethyl-but-2-yl	22	0.31	8.3	~235	1500
in 2,3-Dimethyl-butan				305	200
Cyclopentyl	25	0.49	6.9	230s	1000
in Cyclopentan				270s	250
1-Methyl-cyclopent-1-yl	26	0.24	6.9	~230	1300
in Methylcyclopentan				307	200
Cyclohexyl	27	0.23	3.3	242	1300
in Cyclohexan					
1,3,5-Trimethyl-cyclohex-1-yl	23	0.57	3.3	~230	1300
in 1,3,5-Tri-methyl-cyclohexan				300s	250
Hydroxymethyl	27	0.31	3.7	280s	160
in Methanol					
1-Hydroxy-äth-1-yl	27	0.61	1.8	230s	500
in Aethanol					
2-Hydroxy-prop-2-yl	24	0.84	1.2	240	1000
in 2-Propanol					
Cyclohexadienyl	27	0.53	4.1	304s	3500
in DTBP (12%)/				315	5300
1,4 Cyclohexadien (20%)				514	45
/Cyclohexan				523	45
				556	86

Forts.

Tabelle 2: Absorptionsverhalten kurzlebiger freier Radikale

Radikal	T [°C]	τ_R [ms]	$2k^{th}$ [$10^9 M^{-1} s^{-1}$]	λ_{max} [nm]	ϵ_R^{calc} [$M^{-1} cm^{-1}$]
Diphenylmethyl in DTBP (6%)/Diphenyl- methan (10%)/ Benzol	26	0.94	3.6	302s 315s 323s 335 352s 428 500s	23000 52000 66000 140000 7500 820 130
1-Acetyl-2-hydroxy- allyl in Acetylaceton/ DTBP (1:10)	26	0.54	4.0	570	900
Cyclohexylperoxy in Cyclohexan	25	8.6	-	259	-
2,2-Dimethyl-3-butyl- peroxy in 2,2-Dimethyl- butan	24	4.0	-	250	-
1-Hydroxy-1-äthyl- peroxy in Aethanol	28	3.5	-	245	-

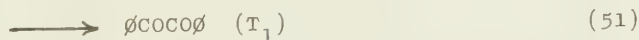
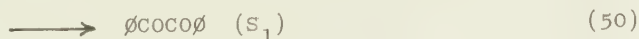
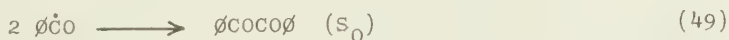
s: Schulter

5. Untersuchungen zur Selbsttermination von Benzoylradikalen

5.1. Problemstellung

In diesem Kapitel wird ein Fall behandelt, bei dem nach thermochemischen Ueberlegungen die Selbsttermination von Radikalen zu Produkten im angeregten Triplettzustand oder sogar im angeregten Singulettzustand möglich ist. Für diese Situation wird für den spinstatistischen Faktor der von Smoluchowski-Gleichung (1) $\sigma = 1$ erwartet. Ausserdem könnte Rekombinations-Lumineszenz auftreten, die sich mit einer sorgfältigen kinetischen Analyse nachweisen liesse, da diese Lumineszenz durch die Lebensdauer der Radikale beeinflusst würde. Für Reaktionen von Radikationen, die über Elektronen-Transfer verlaufen, ist die Bildung von angeregten Triplett-Produkten neben Produkten im Singulett-Grundzustand bereits aufgezeigt worden [57, 58]. Bei neutralen Radikalen scheinen solche Terminationen für Acylradikale $\dot{R}CO$ möglich zu sein. Tatsächlich ist die Bildung von Diketonen im angeregten Singulett- [59] und/oder Triplettzustand [60, 61] entweder postuliert [59, 60] oder zumindest für möglich gehalten worden [61]. Von den zahlreichen Reaktionen, die geeignet erscheinen, wurde die Selbst-Termination von Benzoyl $\dot{C}O$ zu Benzil gewählt [62].

Die Thermochemie der folgenden Reaktionen ist in [17a] im Detail behandelt.



Die Standardbildungsenthalpie von Benzil in der Gasphase beträgt $H_f^0 = -21.8$ kcal/Mol mit einem möglichen Fehler von ± 1 kcal/Mol. Die absolute Standard-Entropie wurde zu 116.2 cal·Mol⁻¹·K⁻¹ abgeschätzt [63]. Die wahrscheinlich besten Werte für Benzoyl [63, 64] sind $H_f^0 = (26.1 \pm 2.0)$ kcal/Mol und

$S^0 = 79.5 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Dies lässt Reaktion (49) mit 63.3 kcal/Mol und einem möglichen Fehler von ungefähr 5 kcal/Mol exergonisch werden. Aus dem Emissionspektrum von Benzil [65] wurde entnommen, dass der fluoreszierende S_1 -Zustand etwa 57.0 kcal/Mol und der phosphoreszierende T_1 -Zustand ungefähr 51.0 kcal/Mol über dem Benzil-Grundzustand liegt. Die Entropien von Grund- und S_1 -Zustand sind leicht verschieden, da der Grundzustand in einer Twist-Konformation vorliegt, bei kleiner Energiebarriere bezogen auf die Rotation um die CO-CO-Bindung [66], während der fluoreszierende Zustand aufgrund einer Stabilisierung des tiefsten π^* -Orbitals [67] in einer trans-planaren Form [68] vorliegt. Diese Differenz wurde zu $3 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ abgeschätzt. Dieselben Gründe verringern die Entropie des T_1 -Zustandes [66d] gegenüber dem Grundzustand, doch wird dieser Effekt durch Beiträge der elektronischen Entartung von T_1 praktisch kompensiert. Aufgrund dieser Daten wird Reaktion (50) mit ungefähr 3 kcal/Mol exergonisch, ebenso Reaktion (51) mit ungefähr 10 kcal/Mol , wobei die Unsicherheiten höchstens 6 kcal/Mol betragen. Somit sollte die Termination zum S_1 -Zustand nahezu thermoneutral, die Termination zum T_1 -Zustand sicher exergonisch verlaufen. Dasselbe sollte auch für Reaktionen in Lösung gelten, da Solvatationseffekte dieses Resultat kaum zu verändern vermögen, zumal sich diese Effekte praktisch kompensieren. Einen indirekten Hinweis für die Richtigkeit dieser thermochemischen Betrachtung liefert das photochemische Verhalten von Benzil [69]. In für H-Abstraktion geeigneten Lösungsmitteln findet Photoreduktion effektiv aus dem T_1 -Zustand statt [69, 70], während α -Spaltung zu Benzoyl nie direkt beobachtet und Hinweise auf diesen Prozess [71] schwer kritisiert wurden [69b]. Mittels ESR fanden wir während der Photolyse von Benzil in 3-Methyl-3-pentanol bei 20°C ein sehr schwaches Benzoyl-Signal [17a]. Da Pyren Reaktionen aus T_1 -Zuständen zu löschen vermag [65], führten wir das Experiment auch in Gegenwart von $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Pyren durch. Da das Signal nicht gelöscht wurde, nehmen wir an, dass die Spaltung mit sehr kleiner Quantenausbeute aus einem angeregten Singulettzustand er-

folgt. Alle diese Sachverhalte lassen den Schluss zu, dass zwei Benzoylradikale eine höhere freie Bildungsenthalpie als der phosphoreszierende T_1 -Zustand von Benzil besitzen, womit die Selbsttermination von Benzoylradikalen zu angeregtem Benzil zumindest energetisch möglich wird.

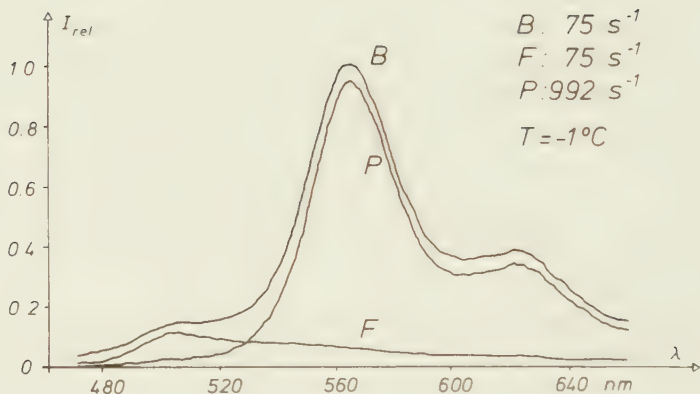
5.2. Emissionsverhalten und Phosphoreszenzlebensdauer von Benzil

Da die Absicht dieses Abschnitts darin besteht, Benzil-Phosphoreszenz, die durch die Selbst-Termination von Benzoylradikalen verursacht wird, nachzuweisen, wird hier gezeigt, dass die in dieser Arbeit beschriebene Modulationstechnik auch geeignet ist, schwache Benzilemissionen zu beobachten.

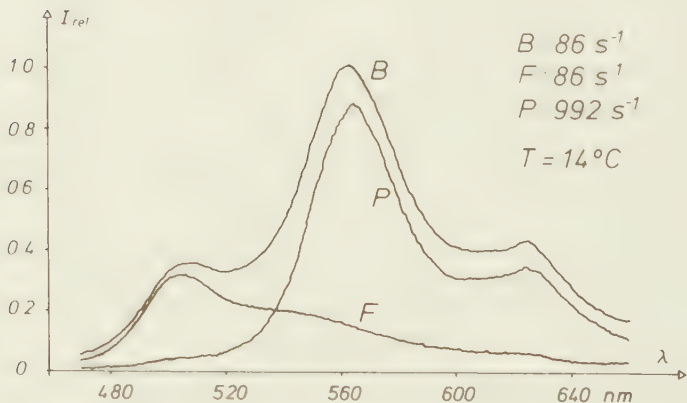
Das photophysikalische Verhalten von Benzil in flüssiger Lösung bei Zimmertemperatur ist bereits von mehreren Autoren untersucht [65, 72]. Der Anregung in den $n\pi^*$ -Zustand folgen spontane Fluoreszenz (Lebensdauer $\leq$ einige ns [65], $\Phi_F \approx 0.0012$ [72b, c]), Intersystem Crossing mit $\Phi_T = 0.92$ [65, 72a], Phosphoreszenz ($\Phi_P \approx 0.034$) [72] mit einer Lebensdauer von typisch einigen hundert Mikrosekunden sowie verzögerte Fluoreszenz [65, 72c] vom E- und P-Typ. Aufgrund dieser Daten erwarten wir eine modulierte spontane Fluoreszenz, die für alle Modulationsfrequenzen $\omega \leq 2\pi \cdot 1000 \text{ rad s}^{-1}$ in Phase mit der Anregung erscheint. Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz sollten bei tiefen Frequenzen ebenfalls der Anregung folgen, hingegen bei hoher Frequenz gemäss Gleichung (46) eine beobachtbare Phasenverschiebung von $-\tan\phi_P \leq 1.0$ erleiden. Die experimentellen Resultate (Figuren 37-39), erhalten bei $T = -1, 14$ und 33°C während der Anregung ($\lambda = 365 \text{ nm}$) von 0.003 M Lösungen von Benzil in 3-Methyl-3-pentanol (Auflösung 6 nm), stimmen mit der Erwartung überein. Die Kurven B wurden bei tiefen Modulationsfrequenzen aufgenommen unter Beobachtung der Inphase-Komponenten der Emissionssignale. Diese repräsentieren die gesamte Emission. Bei denselben Frequenzen wurden die Kurven F unter Beobachtung des Inphase-Signals von Lösungen aufgezeichnet, die nicht von Sauerstoff befreit wurden. Unter diesen Bedingungen werden die verzögerten Emissionen vollständig durch Sauerstoff gelöscht [65], so dass die Kurven F die spontane Fluoreszenz darstellen. Die Kurven P, beobachtet bei hohen Modulationsfrequenzen, sind die Ausserphase-Komponenten und repräsentieren die verzögerten Emissionen. Die Banden bei

564 und 625 nm sind der Phosphoreszenz zuzuschreiben, während die Schulter, die sich an gleicher Stelle wie das Fluoreszenzmaximum befindet, aus $T_1 \rightarrow S_1$ verzögerter Fluoreszenz [65] stammt. Das relative Anwachsen der Intensität bei steigender Temperatur beweist, dass es sich hier um eine E-Typ verzögerte Fluoreszenz handelt ($\Delta E_{ST} = (5.4 \pm 0.4) \text{ Kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ [65]). Aufgrund der geringen Anregungsintensität fehlt unter unseren Bedingungen verzögerte Fluoreszenz vom P-Typ. Es sei hier noch angemerkt, dass die Kurven P und F in den Figuren 37-39 derart skaliert sind, dass die Summe von P und F gleich B ergibt.

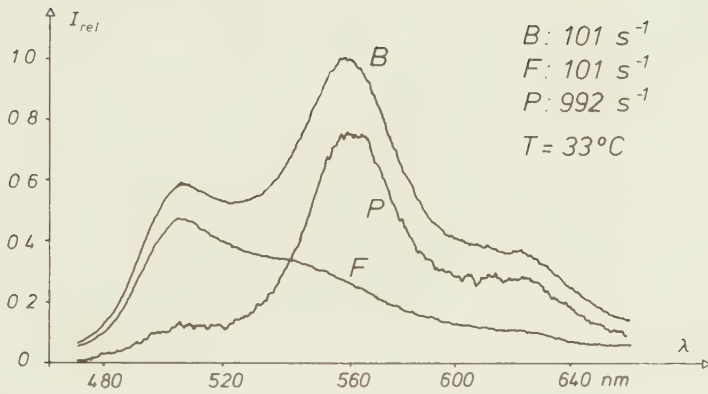
Phosphoreszenzlebensdauern wurden aus der Frequenzabhängigkeit des Verhältnisses der Ausserphase- und Inphase-Komponenten der verzögerten Emission bei $\lambda = 564 \text{ nm}$ bestimmt, d.h. aus $\tan \phi_T$ (Gleichung (46)), wobei bei der Inphase-Komponente der Beitrag der spontanen Fluoreszenz abgezogen werden musste. Figur 40 zeigt die Auftragung gemäss Gleichung (46) für die Temperatur $T = -1,14$ und 33°C , woraus sich die Phosphoreszenzlebensdauern $\tau_P = (127 \pm 2)$, (58.4 ± 1.2) und $(11.7 \pm 0.3) \mu\text{s}$ ermitteln liessen. Diese sind wahrscheinlich durch Verunreinigungs- und andere Quench-Prozesse dominiert.



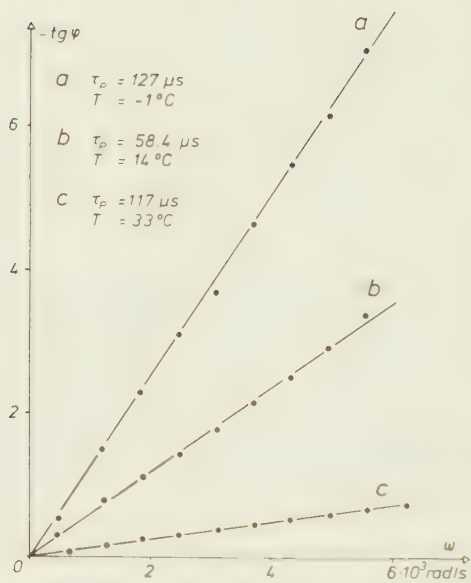
Figur 37: Emissionsspektren von Benzil (-1°C) in 3-Methyl-3-pentanol. B: Gesamtemission. F: spontane Fluoreszenz. P: Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz.



Figur 38: Emissionsspektren von Benzil (14°C) (Abkürzungen siehe Figur 37)



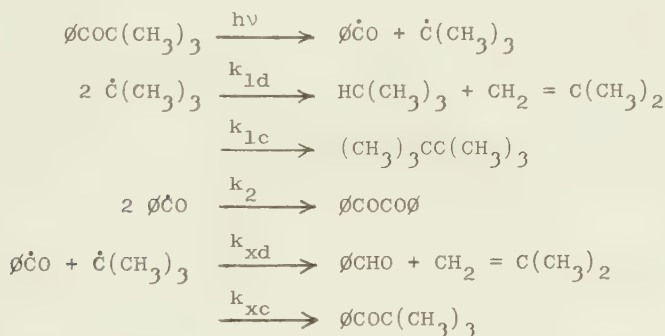
Figur 39: Emissionsspektren von Benzil (33°C) (Abkürzungen siehe Figur 37)



Figur 40: Bestimmung von Phosphoreszenzlebensdauern von Benzil in 3-Methyl-3-pentanol

5.3. Erzeugung von Benzoylradikalen durch Norrish-Typ I-Spaltung von Pivalophenon - ein Zweiradikalsystem

Wie durch Produktanalysen [73], ESR-Nachweis von Benzoyl- und t-Butylradikalen [74] und CIDNP-Untersuchungen [75] gezeigt wurde, geht Pivalophenon in nicht H-liefernden Lösungsmitteln bei Anregung im Bereich der $n\pi^*$ -Bande ($310 \leq \lambda \leq 380$ nm) α -Spaltung aus dem Triplettzustand mit einer Quantenausbeute von $\Phi \approx 0.3$ [73b] ein. Somit laufen folgende Radikalreaktionen ab:



Die früheren Untersuchungen [73] ergaben Hinweise für weitere Reaktionen, welche unsere kinetische Analyse stören könnten. Insbesondere wurden bei hohem Ketonumsatz [73a] nur Spuren von Benzil und gleiche Mengen Isobuten und Isobutan gefunden. Auch wurde ein Absinken der Ausbeute von Benzaldehyd mit anwachsendem Ketonumsatz beobachtet [73b]. Daher wurde [17a] die Produktverteilung bei Photolyse von 0.05 M Pivalophenon in t-Butanol (Anregung $\lambda = 365$ nm, $T = (21 \pm 1)^\circ\text{C}$) neu untersucht und zwar für verschiedene Ketonumsätze. Für kleinen Umsatz (1%) stimmte die Produktverteilung gut mit der erwarteten überein. Die oben erwähnten Reaktionen sind in diesem Fall offenbar die einzigen, die in Betracht gezogen werden müssen.

Wenn die Erzeugung der Radikale t-Butyl (R_1) und Benzoyl (R_2)

beinahe gleichzeitig mit der Anregung erfolgt, was für Modulationsfrequenzen $\omega \leq 6 \cdot 10^3 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ zutrifft, da die Lebensdauer des Pivalophenon-Tripletts ungefähr 10^{-7} s beträgt, so können die Radikalkonzentrationen unseres Zweiradikalsystems folgendermassen beschrieben werden:

$$\frac{d[R_1]}{dt} = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) - 2k_1 \cdot [R_1]^2 - k_x \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (52)$$

$$\frac{d[R_2]}{dt} = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) - 2k_2 \cdot [R_2]^2 - k_x \cdot [R_1] \cdot [R_2] \quad (53)$$

ESR-Untersuchungen [17a] haben gezeigt, dass innerhalb des experimentellen Fehlers $k_1 = k_2$ ist. In diesem Fall führen die Gleichungen (52) und (53) zur Voraussage, dass nach einer kurzen Einschaltperiode von $(2k[R])^{-1}$ $[R_1] = [R_2]$ wird. Ferner wird $k_x = 2 (k_1 \cdot k_2)^{\frac{1}{2}} = 2k_1$ angenommen. Dies reduziert die Gleichungen (52) und (53) zu

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) - 2k[R]^2 \quad (54)$$

mit

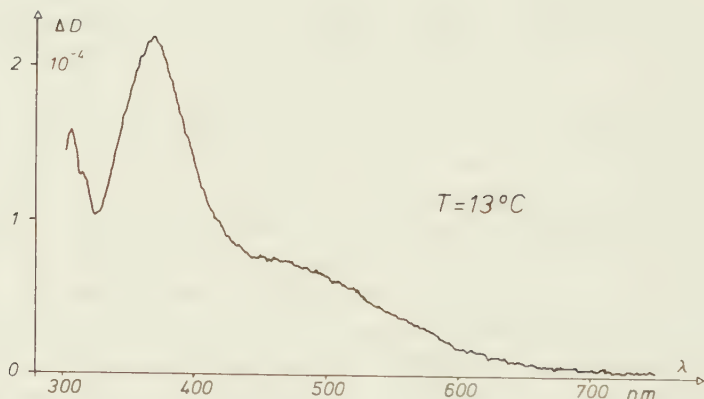
$$[R] = [R_1] = [R_2] \text{ und } k = 2k_1 = 2k_2 = k_x \quad (55)$$

Umformulierung von Gleichung (54) führt für das zeitabhängige $[R]_{\omega}$ zu Gleichung (15), d.h., das Zweiradikalsystem lässt sich formal wie ein Einradikalsystem behandeln, und die in Kapitel 3.1. hergeleiteten Lösungen und Auswertemethoden gelten auch in diesem Fall.

5.4. Absorptionsverhalten und Selbst-Termination von Benzoylradikalen

Figur 41 zeigt ein Absorptionsspektrum, das während der Photolyse von 0.011 M Pivalophenon bei 313 nm in 3-Methyl-3-pentanol bei 13°C und mit einer Auflösung von 2 nm aufgenommen wurde. Die Kontur des Spektrums war von der Photolysewellenlänge (313 nm oder 365 nm) unabhängig, ebenso von der Photolyseintensität und der Modulationsfrequenz (70 s^{-1} oder 178 s^{-1}). Dies schliesst Beiträge von Streulicht, Verunreinigungen oder Nebenprodukten aus. Ferner verhielten sich die Frequenzabhängigkeiten von Amplituden und Phasen, wie für transiente freie Radikale erwartet (vide infra). Daher ordnen wir das Spektrum einer Superposition der Spektren von t-Butyl- und Benzoylradikalen zu, welche in ungefähr gleichen Konzentrationen vorliegen sollten. Aus dem Experiment von Kapitel 4.1.1. ist bekannt, dass das Spektrum von t-Butyl bei 307 nm eine Bande besitzt und oberhalb 350 nm kein Licht absorbiert. Daher ordnen wir die Banden bei $\lambda = 368 \text{ nm}$ und $\lambda \approx 460 \text{ nm}$ dem Benzoylradikal zu, während die Bande bei geringerer Wellenlänge wahrscheinlich hauptsächlich von t-Butylradikalen stammt. Nebenbei bemerkt, überlappt das Spektrum mit dem $n\pi^*$ -Uebergang von Pivalophenon ($310 \text{ nm} \leq \lambda \leq 380 \text{ nm}$), was aber zu keinerlei Störung führt. Das Spektrum konnte nur für $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ aufgezeichnet werden, da bei kleineren Wellenlängen der $\pi\pi^*$ -Uebergang von Pivalophenon die Transmission der Probe drastisch herabsetzt.

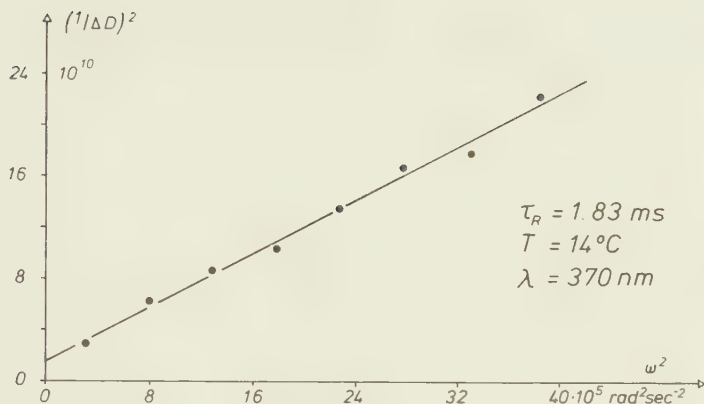
Soweit bekannt ist, wurde in der Literatur noch nie über das optische Spektrum von Benzoylradikalen in flüssigem Medium oder in der Gasphase berichtet. Für Benzoyl in starrem Medium finden sich widersprüchliche Angaben. In einer frühen Arbeit wurde eine orangerote Färbung Benzoyl zugeschrieben [76]. Später wurden zwei Banden bei 320 und 460 nm als Radikal-Banden bezeichnet [77], diese konnten jedoch in einer nachfolgenden Arbeit als Banden des Radikal-Anions identifiziert werden, wobei für Benzoyl eine strukturlose Absorption,



Figur 41: Absorptionsspektrum von Benzoyl in 3-Methyl-3-pentanol

die bei $\lambda \sim 380$ nm einsetzt, gefunden wurde [78]. Schliesslich wurde eine sehr schwache Bande bei $\lambda \sim 700$ nm und eine hellgrüne Färbung der Probe Benzoyl zugeordnet [79]. Das Spektrum von Figur 41 stimmt mit keiner der früheren Beobachtungen überein. Es ist jedoch eine gewisse Aehnlichkeit mit Literaturspektren [77] von $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}\dot{\text{C}}\text{O}$ festzustellen, die eine schwache Bande bei ~ 500 nm und eine stärkere Absorption bei 340 nm bzw. 400 nm aufweisen.

Lebensdauern τ_R von Benzoylradikalen in 3-Methyl-3-pentanol wurden während der Photolyse (Anregung 365 nm) von 0.086 M Pivalophenon bei kleinem Ketonumsatz ($< 0.5\%$) aus der Frequenzabhängigkeit der Amplitude ΔD bei $\lambda = 370$ nm bestimmt, woraus sich auch $\epsilon_R \cdot I_0$ und $2k_2/\epsilon_R$ ermitteln liessen. Figur 42 zeigt die Auftragung für $T = 14^\circ\text{C}$. Aehnliche Auftragungen wurden auch für $T = 0^\circ\text{C}$ und 33°C erhalten. Die Werte von τ_R , $\epsilon_R \cdot I_0$ und $2k_2/\epsilon_R$ sind in Tabelle 3 zusammengetragen.



Figur 42: Bestimmung der Benzoyl-Lebensdauer

Unglücklicherweise war es in diesem Fall nicht möglich, I_0 nach den in Kapitel 3.1. beschriebenen Methoden zu bestimmen. Eine grobe Schätzung, welche eine untere Grenze darstellt, wurde aufgrund einer GLC-Analyse der Ausbeuten an Isobutan und Hexamethyläthan und der Verweildauer der bestrahlten Lösung in der Reaktionszelle erhalten. Diese Werte und die damit berechneten oberen Grenzen von $2k_2$ und ϵ_R sind ebenfalls in Tabelle 3 zu finden. Ferner sind dort die Werte $2k_2^{\text{th}}$ angegeben. Diese wurden aus Gleichung (1) mit $\sigma = 1/4$, $\rho = 5.9 \text{ \AA}$ und Diffusionskoeffizienten berechnet, die aus der Arbeit [17a] extrapoliert wurden. Daraus wurden auch die Extinktionskoeffizienten ϵ_R^{calc} berechnet. Von den je zwei Werten für die Terminationskonstanten und die Extinktionskoeffizienten scheint uns der tiefere Wert zuverlässiger. Tatsächlich würden die höheren Geschwindigkeitskonstanten mit $k_2/k_1 \approx 0.75$ [17a] für t-Butyl zu Terminationskonstanten von 1.34, 2.27 und $4.65 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für $T = 0, 14$ und 33°C führen. Demgegenüber wurde die Terminationskonstante von t-Butyl in 3-Methyl-3-

pentanol bei 10°C in Kapitel 4.1.1. zu $0.71 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt. Die Extinktionskoeffizienten fallen relativ klein aus und weisen darauf hin, dass die zwei beobachteten Elektrozustände $\sigma\pi^*$ -Charakter besitzen.

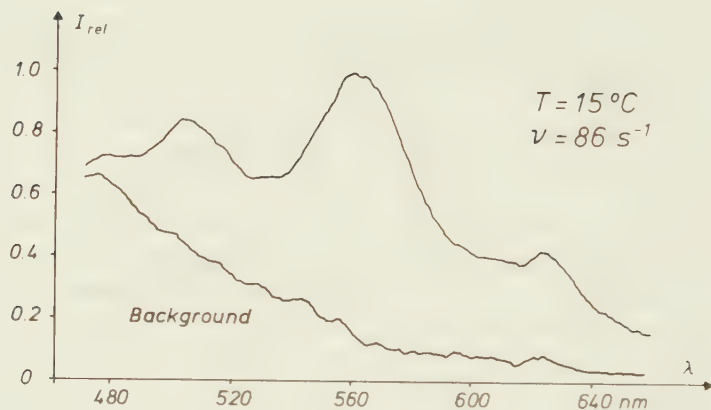
Tabelle 3: Lebensdauern, Terminationskonstanten und Extinktionskoeffizienten von Benzoylradikalen in 3-Methyl-3-pentanol

T [°C]	0	14	33
$\tau_R [10^{-3} \text{ s}]$	$2.53^{+0.33}$	$1.83^{+0.29}$	$1.10^{+0.24}$
$\epsilon_R \cdot I_0 [10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$1.89^{+0.04}$	$1.74^{+0.04}$	$1.21^{+0.04}$
$2k_2/\epsilon_R [10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}]$	$2.06^{+0.27}$	$4.28^{+0.68}$	$14.6^{+3.0}$
$I_0 [10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}]$	≥ 3.8	≥ 4.5	≥ 5.1
$\epsilon_R (370\text{nm}) [\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	≤ 490	≤ 380	≤ 240
$2k_2 [10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	1.0	1.7	3.5
$2k_2^{\text{th}} [10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	0.30	0.73	1.48
$\epsilon_R^{\text{calc}} (370\text{nm}) [\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	145	170	103

5.5. Benzilemission während der Photolyse von Pivalophenon

Unter genau gleichen Photolysebedingungen wie bei der Bestimmung der Benzoyl-Lebensdauern wurden Emissionsspektren während der Photoreaktion von Pivalophenon bei 0, 15 und 33°C aufgezeichnet. Die obere Kontur in Figur 43 zeigt die bei 15°C und $\nu = 86 \text{ s}^{-1}$ beobachtete Emission, aus welcher ersichtlich ist, dass Benzil-Emission tatsächlich auftritt. Ein Vergleich mit Figur 38 zeigt jedoch, dass neben Benzil mindestens noch eine weitere Spezies zum Spektrum beiträgt, besonders bei kürzeren Wellenlängen. Diese Emission nahm mit sinkender Durchfluss-Rate zu, d.h. mit grösserem Umsatz, was auf ein Reaktionsprodukt hinweist. Da ausser Benzil keines der Produkte der oben erwähnten Reaktionssequenz bei 365 nm absorbiert, ordnen wir die zusätzliche Emission einem fluoreszierenden gelben Seitenprodukt zu [80]. Diesen Beitrag, der in Figur 43 als "Background" eingezeichnet ist, wurde folgendermassen bestimmt: Die verzögerte Emission von Benzil (Kontur P in Figur 38) wurde derart subtrahiert, dass beim Phosphoreszenzmaximum (564 nm) kein Extremum übrigblieb. Von der resultierenden Kontur wurde nun in analoger Weise die spontane Benzil-Fluoreszenz (Kontur F in Figur 38) abgezogen.

Das während der Photolyse von Pivalophenon beobachtete Emissionsspektrum enthält offenbar Beiträge von Benzil-Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Innerhalb der Fehlergrenzen ist deren Verhältnis gleich wie bei der Benzilemission, die durch direkte Anregung von Benzil erhalten wurde. Dies zeigt an, dass die während der Pivalophenon-Photolyse beobachtete Benzil-Emission ebenfalls durch direkte Anregung des gebildeten Benzils verursacht wird. Energieübertragung von Pivalophenon zu Produkt-Benzil ist als Quelle auszuschliessen, da die Lebensdauer des S_1 -Zustandes von Pivalophenon so kurz ist, dass in diesem Fall nur Benzil-Phosphoreszenz beobachtet würde. Uebrig bleibt als weitere Möglichkeit die Bildung von sowohl angeregtem Singulett- als auch Triplett-Benzil, verursacht



Figur 43: Emission während der Photolyse von Pivalophenon in 3-Methyl-3-Pentanol

durch Selbsttermination von Benzoylradikalen. Diese Möglichkeit kann jedoch durch eine kinetische Analyse der Benzilphosphoreszenz ausgeschlossen werden.

Im folgenden wird hierzu angenommen, dass die Triplettzustände der Benzilmoleküle durch direkte Anregung von Benzil und durch Selbsttermination von Benzoylradikalen entstehen. Für die Konzentration von Triplett-Benzil, die proportional zur Phosphoreszenzintensität ist, gilt dann

$$\frac{d[T]}{dt} = \frac{I_A}{2}(1 + \cos \omega t) + \kappa \cdot \frac{k}{2} \cdot [R]^2 - \frac{1}{\tau_P} \cdot [T] \quad (56)$$

wobei I_A die Produktionsrate aus direkter Anregung und κ die Ausbeute der Termination zu Triplett-Benzil darstellt. Gleichung (56) ist mit den linearen Approximationen (57) und (58) lösbar

$$[T] = [T]_0 + \Delta [T] \cos(\omega t + \phi_T) \quad (57)$$

$$[R] = [R]_0 + \Delta [R] \cos(\omega t + \phi_R) \quad (58)$$

und führt zu

$$-\operatorname{tg} \phi_T = \frac{\rho + \omega \tau_P}{1 - \rho \omega \tau_P} \quad (59)$$

mit

$$\rho = \omega \tau_R \left\{ 1 + \frac{4 I_A}{I_0} \cdot \frac{1}{\kappa} (1 + \omega^2 \tau_R^2) \right\}^{-1} \quad (60)$$

Für $\kappa \rightarrow 0$ folgt $\rho \rightarrow 0$ und

$$-\operatorname{tg} \phi_T = \omega \cdot \tau_P \quad (61)$$

Wenn keine Termination zu Triplet-Benzil auftritt, wird somit erwartet, dass für die Phosphoreszenz $\operatorname{tg} \phi$ linear von der Modulationsfrequenz abhängt. Für eine Abschätzung der Abweichungen von diesem Verhalten für $\kappa \neq 0$ wurde das Verhältnis $4 I_A / I_0$ folgendermassen angenähert: Für kleine Extinktion, monochromatische Anregung (hier 365 nm) und Vernachlässigung des Inner-Filter-Effekts erhält man mit dem Lambert-Beer-Gesetz

$$I_A = 10^3 \ln 10 \cdot N_L^{-1} \cdot \epsilon \cdot \Phi_T \cdot Q \cdot \overline{[B]}_0 \quad (62)$$

ϵ ist der Extinktionskoeffizient von Benzil bei 365 nm ($\epsilon(365) = 71 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), Φ_T ist die Quantenausbeute der Triplet-Erzeugung ($\Phi_T = 0.92$ [72]), Q ist der Quantenfluss ($6.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) und $\overline{[B]}_0$ ist die mittlere Konzentration von gebildetem Benzil im Reaktionsvolumen. Gemäss der Reaktionssequenz ist $\overline{[B]}_0$ gegeben durch

$$\overline{[B]}_0 = \frac{1}{4} k [R]_0^2 \cdot \tau \quad (63)$$

mit $[R]_0 = (I_0 / 4k)^{\frac{1}{2}}$ (Gleichung (17)) und der mittleren Ver-

weildauer τ der Lösung im Reaktionsvolumen der Zelle ($\tau = 18$ s).
Somit wird erhalten

$$\frac{4I_A}{I_0} = \frac{1}{4} 10^3 \cdot \ln 10 \cdot N_L^{-1} \cdot \epsilon \cdot \Phi_T \cdot Q \cdot \tau \quad (64)$$

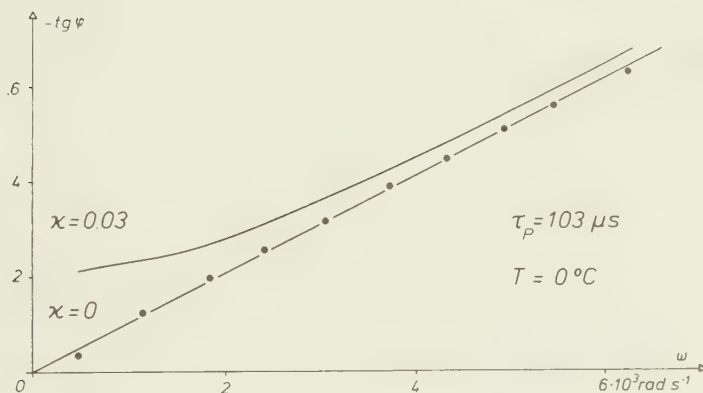
Verwendung der Zahlenwerte ergibt

$$\frac{4I_A}{I_0} = 0.07 \pm 0.02 \quad (65)$$

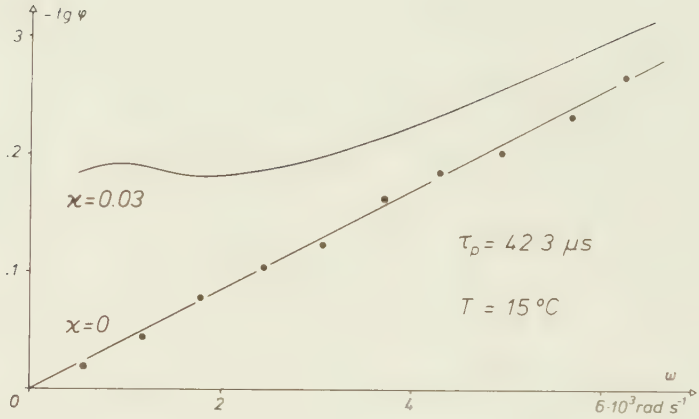
Einsetzen in Gleichung (60) zeigt, dass für $\tau_R \gg \tau_p$ sogar für kleines κ von nur wenigen Prozenten Abweichungen vom linearen Verhalten von Gleichung (61) erwartet würde. Die Figuren 44-46 zeigen die experimentell bestimmte Kinetik der Benzil-Phosphoreszenz, die bei 0, 15 und 33°C unter gleichen Photo-lysebedingungen wie bei den kinetischen Absorptionsmessungen gemessen wurden. Wie bei Figur 40 wurde $\lg \phi$ aus dem Verhältnis von Ausserphase und Inphase-Komponente der Phosphoreszenz bestimmt. Offensichtlich wird eine lineare Abhängigkeit bei allen Temperaturen beobachtet. Die Steigungen der Geraden führen zu den in den Figuren angegebenen Phosphoreszenzlebensdauern τ_p . Diese sind ähnlich wie diejenigen von Figur 40. Ebenso finden sich eingezeichnete Kurven, die für $\kappa = 0.03$ aus den Gleichungen (59) und (60) und den Werten von τ_R aus Tabelle 3 berechnet wurden. Falls überhaupt Termination zu Triplet-Benzil erfolgt, muss die Ausbeute kleiner als 3% betragen. Sie ist somit kinetisch unwesentlich. Auch eine Termination zu Benzil im S_1 -Zustand wird damit ausgeschlossen, da dies zu demselben Phosphoreszenzverhalten führen müsste.

Sowohl die ESR-Untersuchungen [17a] als auch diese optischen Untersuchungen zeigen an, dass die erwartete Termination von Benzoyl zum Tripletzustand von Benzil in keinem messbaren Ausmass ($\ll 3\%$) erfolgt, was auf den ersten Blick erstaunlich mag. Zieht man jedoch in Betracht, dass die tiefsten angeregten Zustände von Benzil $n\pi^*$ -Charakter besitzen [65] und sich

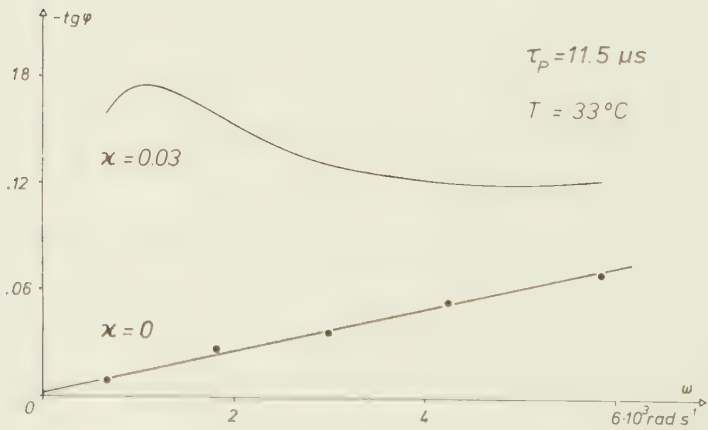
somit antisymmetrisch in bezug auf die Dicarbonylebene verhalten, während Benzoyl ein σ -Radikal [81] darstellt, wobei die diradikalischen Zustände $D_{\sigma\sigma}$ [82] zweier reagierender Benzoylradikale sich symmetrisch zu dieser Ebene verhalten, so kann eine Erklärung für das Nicht-Auftreten dieser Reaktion gefunden werden. Die Zustände $D_{\sigma\sigma}$ korrelieren mit dem Grundzustand von Benzil und höheren angeregten Zuständen, d.h., die Theorie sagt für die Termination zu den tiefsten angeregten Zuständen eine hohe Aktivierungsenergie voraus. Offenbar werden diese Reaktionen durch Symmetrie-Kontrolle gesteuert [82].



Figur 44: Emissionskinetik während der Pivalophenon-Photolyse (0°C)



Figur 45: Emissionskinetik während der Pivalophenon-Photolyse (15°C)



Figur 46: Emissionskinetik während der Pivalophenon-Photolyse (33°C)

6. Zusammenfassung

Freie Radikale werden in flüssigen Lösungen durch harmonisch modulierte Photolyse geeigneter Substrate erzeugt. Emittierende Zustände von Benzil werden durch direkte harmonische Anregung generiert. Harmonische Analyse des absorbierten oder emittierten Lichtes als Funktion der Wellenlänge und Modulationsfrequenz liefert sowohl optische Spektren als auch die Zerfallskinetik transienter Spezies. Im ersten Teil werden die experimentelle Anordnung und die Daten-Analyse im Detail beschrieben und zwar sowohl für Absorptions- als auch Emissionsmessungen. Der zweite Teil befasst sich mit Absorptionsspektren und Terminationskinetik freier Radikale. t-Butyl, 2-Propyl und Benzylradikale werden durch Norrish-Typ I-Spaltung der entsprechenden Ketone in Lösung erzeugt. Ihre Extinktionskoeffizienten und Selbstterminationskonstanten werden absolut bestimmt. Zur Ermittlung der für die kinetische Auswertung benötigten Radikalerzeugungsraten wird eine neue Methode angewandt. Frühere Zuordnungen von Spektren werden bestätigt. Die beobachteten Terminationsreaktionen erweisen sich als diffusionskontrolliert, wie eine Diskussion im Rahmen der von Smoluchowski-Gleichung zeigt. Weitere Spektren freier Radikale werden durch Photolyse von Di-t-butylperoxid in Gegenwart geeigneter Substrate zugänglich. Unter Annahme von diffusionskontrollierten Reaktionen wird eine Reihe von Extinktionskoeffizienten mit Hilfe kinetischer Daten abgeschätzt und soweit möglich mit Literaturwerten verglichen. Bei Alkylradikalen werden relativ langwellige Elektronenübergänge erstmals beobachtet. In einem dritten Teil wird die Selbsttermination von Benzoylradikalen untersucht. Diese werden neben t-Butyl durch Norrish-Typ I-Spaltung von Pivalophenon erzeugt. Unter gewissen Annahmen kann das Zweiradikalsystem formal wie ein Einradikalsystem behandelt werden, was die Bestimmung der Terminationskinetik und Extinktionskoeffizienten von Benzoyl erlaubt. Durch eine empfindliche Methode, die darin besteht, die während der Photoreaktion beobachtete Benzilemission kinetisch

zu analysieren und zusammen mit Daten aus der Absorptionsmessung zu interpretieren, gelingt der Nachweis, dass eine aus thermochemischen und experimentellen Gründen postulierte Selbsttermination von Benzoyl zu Benzil im angeregten Triplettzustand ausgeschlossen werden kann, was auf ein Symmetrie-Verbot solcher Reaktionen schliessen lässt.

7. Literaturverzeichnis

- [1] a) K.U. Ingold in "Free Radicals", Hrsg. J.K. Kochi, J. Wiley, New York 1973, Vol. I, S. 37-112;
b) T. Koenig & H. Fischer, *ibid* Vol. I S. 157-189.
- [2] J.P. Lorand, *Progr. Inorg. Chem.* 17, 207 (1972).
- [3] a) R.C. Sealy in "Electron Spin Resonance" (Spec. Per. Rep.), The Chemical Society, London, 3, 194 (1976);
b) B.C. Gilbert & R.C. Sealy, *ibid* 2, 188 (1974).
- [4] P. Neta, *Adv. Phys. Org. Chem.* 12, 224 (1976).
- [5] H. Schuh & H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinetics* 8, 341 (1976).
- [6] H. Schuh & H. Fischer, *Helv.* 61, 2130 (1978).
- [7] M. Lehni, H. Schuh & H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinetics* 11, 705 (1979).
- [8] J.E. Bennett & R. Summers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1977, 1504.
- [9] H. Paul, *Chem. Phys.* 15, 115 (1976), *Int. J. Chem. Kinetics* 11, 495 (1979), *Chem. Phys.* 40, 265 (1979), mit weiteren Literaturzitaten.
- [10] L.M. Dorfman & M.S. Matheson, *Progr. Reaction Kinetics* 2, 237 (1965).
- [11] a) E.J. Land, *Progr. Reaction Kinetics* 3, 369 (1965);
b) F.W. Willets, *ibid* 6, 51 (1971).
- [12] a) H.E. Hunziker, *IBM J. Res. Dev.* 15, 10 (1971);
b) H.E. Hunziker & H.R. Wendt, *J. Chem. Phys.* 64, 3488 (1976).
- [13] F. Graf, K. Loth, M. Rudin, M. Forster, T.-K. Ha &

- Hs.H. Günthard, J. Chem. Phys. 23, 327 (1977), mit weiteren Literaturzitaten.
- [14] H. Labhart & W. Heinzelmann in "Organic Molecular Photolysis", Hrsg. J.B. Birks, Wiley, New York 1973, Vol. I, S. 297 ff.
- [15] T.T. Paukert & H.S. Johnston, J. Chem. Phys. 56, 2824 (1972).
- [16] a) D.A. Parkes, D.M. Paul & C.P. Quinn, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 72, 1935 (1976);
b) *ibid* 72, 1952 (1976);
c) D.A. Parkes & C.P. Quinn, Chem. Phys. Lett. 33, 483 (1975).
- [17] a) C. Huggenberger, J. Lipscher & H. Fischer, J. Phys. Chem., im Druck;
b) C. Huggenberger & H. Fischer, Helv., im Druck.
- [18] H. Paul & H. Fischer, Helv. 56, 1575 (1973).
- [19] J. Yguerabide, Rev. Scient Instr. 39, 1048 (1968).
- [20] J.H. Ford, S.D. Thompson & C.S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 57, 2619 (1935).
- [21] N.C. Yang, E.D. Feit, M.M. Hui, N.J. Turro & J.C. Dalton, J. Am. Chem. Soc. 92, 6974 (1970).
- [22] a) H. Schuh, E.J. Hamilton, Jr., H. Paul & H. Fischer, Helv. 57, 2011 (1974);
b) H. Schuh & H. Fischer, *ibid* 61, 2463 (1978).
- [23] S.G. Whiteway & C.R. Masson, J. Am. Chem. Soc. 77, 1508 (1955).
- [24] J. Lipscher & H. Fischer, zu publizieren.
- [25] P. Arrowsmith & L.J. Kirsch, J. Chem. Soc. Faraday

Trans. I, 74, 3016 (1978).

- [26] H. Langhals & H. Fischer, Chem. Ber. 111, 543 (1978), mit weiteren Literaturzitaten.
- [27] G. Porter & F.J. Wright, Trans. Farad. Soc. 51, 1469 (1955).
- [28] N.A. McAskill & D.F. Sangster, Austr. J. Chem. 30, 2107 (1977), mit weiteren Literaturzitaten.
- [29] J.P. Mittal & E. Hayon, Nature 240, 20 (1972).
- [30] a) G. Porter & E. Strachan, Spectrochim. Acta 12, 299 (1958);
b) G. Porter & B. Ward, J. Chim. Phys. 61, 1517 (1964);
c) W.H. Hamill, J.P. Guarino, M.R. Ronayne & J.A. Ward, Discuss. Farad. Soc. 36, 169 (1963);
d) H.C. Christensen, K. Sehested & E.J. Hart, J. Phys. Chem. 77, 983 (1973).
- [31] E.J. Jordan, D.W. Pratt & D.E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 96, 5588 (1974).
- [32] a) H. Schuler & M. Stockburger, Spectrochim. Acta 13, 841 (1959);
b) P.M. Johnson & A.C. Albrecht, J. Chem. Phys. 48, 851 (1968).
- [33] R.J. Hagemann & H.A. Schwarz, J. Phys. Chem. 71, 2694 (1967).
- [34] M.Z. Hoffmann & E. Hayon, J. Phys. Chem. 77, 990 (1973).
- [35] T.O. Meiggs, L.I. Grossweiner & S.I. Miller, J. Am. Chem. Soc. 94, 7981, 7986 (1972).
- [36] R.L. McCarthy & A. McLachlan, Trans. Farad. Soc. 56, 1187 (1960).
- [37] J.E. Hodgkins & E.D. Megarity, J. Am. Chem. Soc. 87, 5322

(1965).

- [38] J.B. Giallivan & W.H. Hamill, Trans. Farad. Soc. 61, 1960 (1965).
- [39] F. Bayrakceken & J.E. Nicholas, J. Chem. Soc. London B 1970, 691.
- [40] R.D. Burkhart, J. Am. Chem. Soc. 90, 273 (1968), J. Phys. Chem. 73, 2703 (1969).
- [41] R.D. Small, Jr. & J.C. Scaiano, J. Am. Chem. Soc. 100, 296 (1978), mit Literaturzitaten.
- [42] Wu Lung-Ming, persönliche Mitteilung:
Unter möglichst ähnlichen experimentellen Bedingungen wurden die Radikale der eingesetzten Substrate ESR-spektroskopisch identifiziert.
- [43] R.K. Ghai, H. Ertl & F.A.L. Dullien, Amer. Inst. chem. Eng (AIChE) J. 19, 881 (1973), Sammlung von Literaturdaten von Diffusionskoeffizienten.
- [44] a) M. Simic & E. Hayon, J. Phys. Chem. 75, 1677 (1971);
b) M.C. Sauer, Jr. & I. Mani, J. Phys. Chem. 72, 3856 (1968);
c) M. Ebert, J.P. Keene, E.J. Land & A.J. Swallow, Proc. Roy. Soc. (London) 287A, 1 (1965);
d) R.H. Schuler & L.K. Patterson, Chem. Phys. Lett. 27, 369 (1974);
e) N.A. McAskill & D.F. Sangster, Austr. J. Chem. 30, 2107 (1977);
f) G.M. Ziminig & R. Cech, Radiochem. Radioanal. Lett. 38, 119 (1979);
g) V.I. Makarov & S.A. Kabakchi, Khim. Vys. Energ. 5, 272 (1971).
- [45] T. Soylemez & R.H. Schuler, J. Phys. Chem. 78, 1052 (1974).
- [46] G. Herzberg, Proc. Roy. Soc. (London) 262A, 291 (1961).

- [47] a) M.C. Sauer, Jr. & B. Ward, J. Phys. Chem. 71, 3971 (1967);
b) M. Simic, P. Neta & E. Hayon, J. Phys. Chem. 73, 3794 (1969);
c) F.S. Dainton, G.A. Salmon & P. Wardman, Proc. Roy. Soc. (London) 313A, 1 (1969);
d) G.M. Zimia, N.A. Bakh, Khim. Vys. Energ. 12, 31 (1978);
e) A. Habersbergerova, L. Josimovic & J. Teply, Trans. Faraday Soc. 66, 656, 669 (1970).
- [48] a) K.W. Chambers, E. Collinson & F.S. Dainton, Trans. Faraday Soc. 66, 142 (1970);
b) F.C. Cullis, J.M. Francis, Y. Raef & A. Swallow, Proc. Roy. Soc. (London) 300A, 443 (1967);
c) J.W. Fletcher, P.J. Richards & W.A. Seddon, Can. J. Chem. 48, 3765 (1970).
- [49] S. Gordon, E.J. Hart & K. Thomas, J. Phys. Chem. 68, 1262 (1964).
- [50] A. Spornol & K. Wirtz, Z. Naturforsch. 8a, 522 (1953).
- [51] a) S.J. Sheng, J. Phys. Chem. 82, 442 (1978);
b) T. Shida & I. Hanazaki, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 646 (1970);
c) B.D. Michael & E. Hart, J. Phys. Chem. 74, 2878 (1970).
- [52] a) G. Porter & E. Strachnan, Trans. Faraday Soc. 54, 1595 (1958);
b) G. Favaro, Spectrochim. Acta 26a, 2327 (1970);
c) H.T.J. Chilton & G. Porter, J. Phys. Chem. 63, 904 (1959);
d) N. Kanamura & S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3443 (1970).
- [53] P.S. Nangia & S.W. Benson, Int. J. Chem. Kinetics 12, 29, 43 (1980).
- [54] G.A. Russel, J. Am. Chem. Soc. 89, 4799 (1967), 79,

3871 (1957).

- [55] a) J.A. Howard & K.U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 90, 1056 (1968);
b) M. Nakano, K. Takayama, Y. Shimizu, Y. Tsuji, H. Inaba & T. Migita, J. Am. Chem. Soc. 98, 1974 (1976).
- [56] J.E. Bennett, D.M. Brown & B. Mile, Trans. Faraday Soc. 66, 386 (1970).
- [57] H. Schomburg, H. Staerk, A. Weller & H.J. Werner, Chem. Phys. Letters 56, 399 (1978).
- [58] G.L. Closs & M.S. Czeropski, J. Am. Chem. Soc. 99, 6127 (1977).
- [59] D.B. Hartley, Chem. Comm. 1967, 1281.
- [60] H.W. Holden & K.O. Kutschke, Can. J. Chem. 39, 1552 (1961).
- [61] a) A. Ganadini & P.A. Hackett, J. Am. Chem. Soc. 99, 6195 (1977);
b) J. Bargon in "Chemically Induced Magnetic Polarization", Hrsg. L.T. Muus et al., Reidel, Dordrecht 1977, 1977, S. 393.
- [62] Die Idee, die zu dieser Untersuchung Anlass gab, stammt aus einer Diskussion zwischen Prof. Dr. H. Fischer und Dr. K.U. Ingold (Natl. Res. Council, Ottawa, Canada).
- [63] S.W. Benson & H.E. O'Neal, "Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions", Natl. Bureau of Standards Ref. Data NSTDS-NBS 21, 1970.
- [64] R.K. Solly & S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 93, 1592 (1971).
- [65] T.S. Fang, R.E. Brown, C.L. Kwan & L.A. Singer, J. Chem. Phys. 82, 2489 (1978).

- [66] a) C.J. Brown & R. Sadanaga, *Acta Crystallogr.* 18, 158 (1965);
b) C.W.N. Cumper & A.P. Thurston, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1972, 106;
c) C.F.G.C. Geraldès, V.M.S. Gil, D.H. Eagle & H. Dolan, Jr., *J. Chem. Phys.* 59, 1171 (1973);
d) I.Y. Chang & B.N. Nelson, *J. Chem. Phys.* 62, 4080 (1975).
- [67] W. Hug, J. Kuhn, K.J. Seibold, H. Labhart & G. Wagnière, *Helv.* 54, 1451 (1971).
- [68] a) D.J. Morantz & A.J.C. Wright, *J. Chem. Phys.* 53, 1622 (1970), 54, 692 (1971);
b) T.R. Evans & P.A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4380 (1967).
- [69] a) M.B. Rubin, *Fortschr. Chem. Forsch.* 13, 251 (1969);
b) B.M. Monroe, *Adv. Photochem.* 8, 77 (1971).
- [70] S.A. Weiner, E.J. Hamilton & B.M. Monroe, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6350 (1969).
- [71] D.L. Bunbury & C.T. Wang, *Can. J. Chem.* 46, 1473 (1968),
D.L. Bunbury & T.T. Chuang, *ibid* 47, 2045 (1969).
- [72] a) A.A. Lamola & G.S. Hammond, *J. Chem. Phys.* 43, 2129 (1965);
b) M. Almgren, *Photochem. Photobiol.* 6, 829 (1967);
c) C.A. Parker & T.A. Joyce, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1968, 1421.
- [73] a) H.G. Heine, *Liebigs Ann. Chem.* 1970, 732, 165;
b) F.D. Lewis & J.G. Magyar, *J. Org. Chem.* 37, 2102 (1972).
- [74] P.W. Atkins, A.J. Dobbs & K.A. McLauchlan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 71, 1269 (1976).

- [75] P.G. Frith & K.A. McLauchlan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 72, 87 (1976).
- [76] U. Schmidt, K. Kabitzke & K. Markau, Monatshefte 97, 1000 (1966).
- [77] S. Noda, K. Fueki & Z. Kuri, J. Chem. Phys. 49, 3287 (1968).
- [78] T. Shida, S. Iwata & M. Imamura, J. Phys. Chem. 78, 741 (1974).
- [79] O. Ito, T. Sakaguchi & M. Matsuda, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 74, 1188 (1978).
- [80] UV-Spektren bestrahlter Lösungen zeigten die Bildung eines mit GLC nicht erfassbaren Produktes an, das unterhalb 480 nm absorbiert.
- [81] P.J. Krusic & T.A. Rettig, J. Am. Chem. Soc. 92, 722 (1970).
- [82] L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 96, 3486 (1974), W.G. Dauten, L. Salem & N.J. Turro, Acc. Chem. Res. 8, 41 (1975), J. Michl, Top. Current Chem. 46, 1 (1974).

C U R R I C U L U M V I T A E

Christian Huggenberger
von Seon/AG
geb. 26.6.1946 in Kriens

- 1962 - 66 Lehre als Reproduktionsphotograph
- 1966 - 71 Berufstätigkeit in der graphischen Industrie
- ab 1968 Beginn der nebenberuflichen Vorbereitung der
Maturität an der AKAD
- April 1972 Eidgenössische Maturität Typus B. Anschlies-
send Immatrikulation an der Theologischen Fa-
kultät der Universität Zürich
- Oktober 1972 Uebertritt an die Philosophische Fakultät II.
Studium der Chemie
- Mai 1977 Diplom in Chemie mit Hauptfach Physikalische
Chemie.
Anschliessend Beginn der Dissertation am Physi-
kalisch-Chemischen Institut der Universität
Zürich unter Anleitung von Prof. Dr. H. Fischer
- seit April 1977 Kantonaler Assistent am selben Institut

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen, Uebungen und
Praktika bei den folgenden Professoren, Dozenten und Lehrbeauf-
tragten:

H. Altendorf, E. Batschelet, D.J. Cowley, A.S.
Dreiding, C.H. Eugster, J. Fatzer, H. Fischer,
R. Grauer, H. Heimgartner, W. Heinzelmann, M.
Hesse, J.R. Huber, G. Keller, W. Kläui, W. Kün-
dig, H. Labhart, W. Ludwig, V. Meyer, H.R. Os-
wald, W.v. Philipsborn, H. Schmid, E. Spalinger,
B. Thueler, M. Viscontini, G. Wagnière, M. Wald-
meier, H. Werner, H. Wildberger, O. Woodtli

